

10/500145

DT04 Rec'd PCT/PTO 09 JUL 2004

DOCKET NO.: 255259US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Martin VOLLAND, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/00549

INTERNATIONAL FILING DATE: January 21, 2003

FOR: SEPARATION OF ACIDS FROM CHEMICAL REACTION MIXTURES BY MEANS OF IONIC LIQUIDS

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119  
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

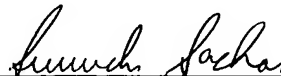
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Germany	102 02 838.9	24 January 2002
Germany	102 30 222.7	04 July 2002
Germany	102 48 902.5	18 October 2002
Germany	102 51 140.3	31 October 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/00549. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

# BUNDESPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 14 FEB 2003

IN 5

PCT

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 48 902.5

**Anmeldetag:** 18. Oktober 2002

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Abtrennung von Säuren aus chemischen Reaktionsgemischen mit Hilfe von ionischen Flüssigkeiten

**IPC:** B 01 D 17/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

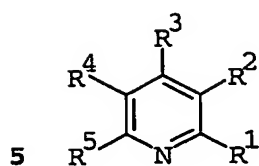
München, den 9. Januar 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Jerofsky

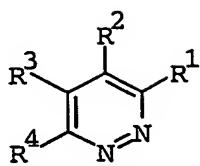
## Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung von Säuren aus Reaktionsgemischen  
5 mittels einer Hilfsbase, dadurch gekennzeichnet, daß die Hilfsbase
- b) ein Salz mit der Säure bildet, das bei Temperaturen flüssig ist, bei denen das Wertprodukt während der Abtrennung  
10 des Flüssigsalzes nicht signifikant zersetzt wird und
- c) das Salz der Hilfsbase mit dem Wertprodukt oder der Lösung des Wertproduktes in einem geeigneten Lösungsmittel zwei nicht mischbare flüssige Phasen ausbildet.  
15
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure im Reaktionsverlauf einer Phosphorylierung, Silylierung, Sulfurierung, Acylierung mit Ausnahme der Phosgenierungen, Eliminierung oder Substitution freigesetzt wird.  
20
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Hilfsbase zusätzlich
- d) gleichzeitig als nucleophiler Katalysator fungiert.  
25
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Salz der Hilfsbase einen Schmelzpunkt unterhalb von 160°C aufweist.
- 30 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Salz der Hilfsbase einen  $E_T(30)$ -Wert von mehr als 35 aufweist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Base mindestens ein Stickstoffatom enthält.  
35
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß eine Base eingesetzt wird ausgewählt unter der Formel (Ia) bis (Ir),  
40

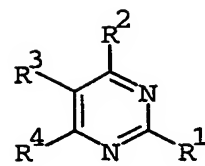
2



(a)

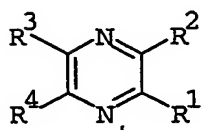


(b)

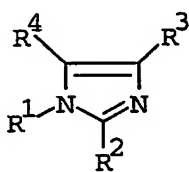


(c)

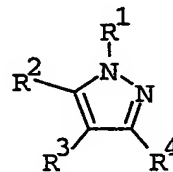
10



(d)

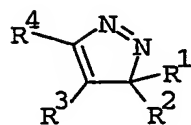


(e)

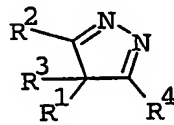


(f)

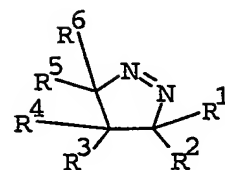
15



(g)

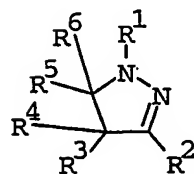


(h)

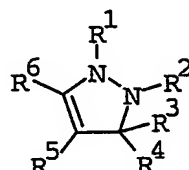


(i)

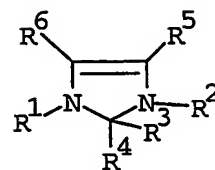
25



(j)

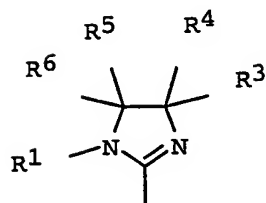


(k)

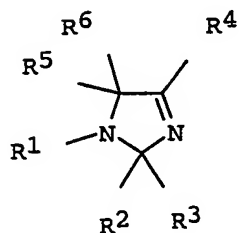


(l)

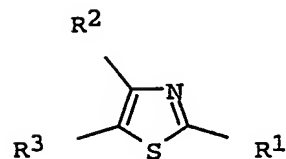
30



(m)



(n)



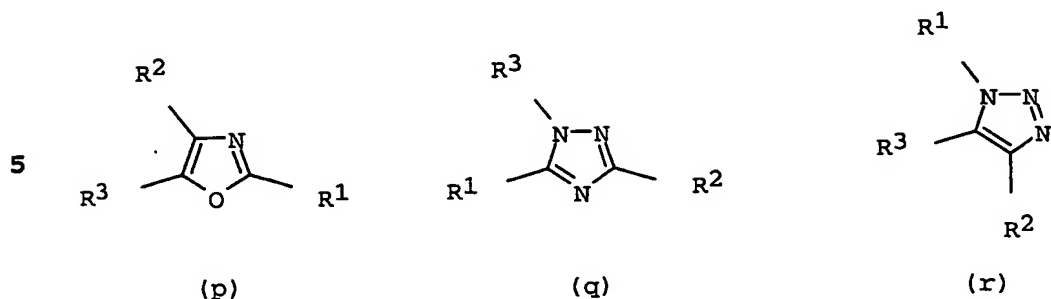
(o)

35

40

45

3



10

worin

15  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1 - C_{18}$ -Alkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes  $C_2 - C_{18}$ -Alkyl,  $C_6 - C_{12}$ -Aryl,  $C_5 - C_{12}$ -Cycloalkyl oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyclus bedeuten, wobei die genannten Reste jeweils durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiert sein können.

25 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Hilfsbase 1-n-Butylimidazol, 1-Methylimidazol, 2-Methylpyridin oder 2-Ethylpyridin ist.

30 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure Salzsäure, Essigsäure, p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure oder Trifluormethansulfonsäure ist.

35 10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß im abgetrennten Salz der Säure mit der Hilfsbase das molare Verhältnis von Brönsted-Säuren zu Lewis-Säuren größer als 4:1.

40 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Salz der Hilfsbase in dem Wertprodukt oder in der Lösung des Wertproduktes in einem geeigneten Lösungsmittel weniger als 20 Gew.-% löslich ist.

45 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 3 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure nicht während der Reaktion freigesetzt wurde.

## 4

13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Phosphine, Phosphinsäureester, Phosphinigsäureester (Phosphinite), Phosphonsäureester, Phosphonsäurehalogenide, Phosphonsäureamide, Phosphonigsäureester (Phosponite), Phosphonigsäureamide, Phosphonigsäurehalogenide, Phosphorsäureester, Phosphorsäurediesterhalogenide, Phosphorsäurediesteramide, Phosphorsäureesterdihalogenide, Phosphorsäureesterdiamide, Phosphorigsäureester (Phosphite), Phosphorigsäurediesterhalogenide, Phosphorigsäurediesteramide, Phosphorigsäureesterdihalogenide oder Phosphorigsäureesterdiamide hergestellt werden.
14. Verfahren zur Herstellung von Phosphorverbindungen aus den jeweiligen Edukten gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Herstellung kontinuierlich bei einer Temperatur von 60 °C bis 150 °C und einer Verweilzeit unter 1 Stunde durchführt.
15. Verwendung eines Phosphins, Phosphinsäureesters, Phosphinigsäureesters (Phosphinite), Phosphonsäureesters, Phosphonsäurehalogenids, Phosphonsäureamids, Phosphonigsäureesters (Phosponite), Phosphonigsäureamids, Phosphonigsäurehalogenids, Phosphorsäureesters, Phosphorsäurediesterhalogenids, Phosphorsäurediesteramids, Phosphorsäureesterdihalogenids, Phosphorsäureesterdiamids, Phosphorigsäureesters (Phosphite), Phosphorigsäurediesterhalogenids, Phosphorigsäurediesteramids, Phosphorigsäureesterdihalogenids oder Phosphorigsäureesterdiamids erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 13 oder 14 als Ligand für Katalysatoren.
16. Verwendung eines Liganden gemäß Anspruch 15 als Ligand für Cobalt-, Rhodium-, Ruthenium-, Palladium-, Platin-, Osmium-, Iridium- oder Nickelhaltige Katalysatoren.
17. Verwendung eines Katalysators gemäß Anspruch 16 in einer Hydrocyanierung, Hydrierung oder Hydroformylierung.
18. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hilfsbase in nichtionischer Form eingesetzt wird.
19. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 oder 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure eine Lewis-Säure ist.

5

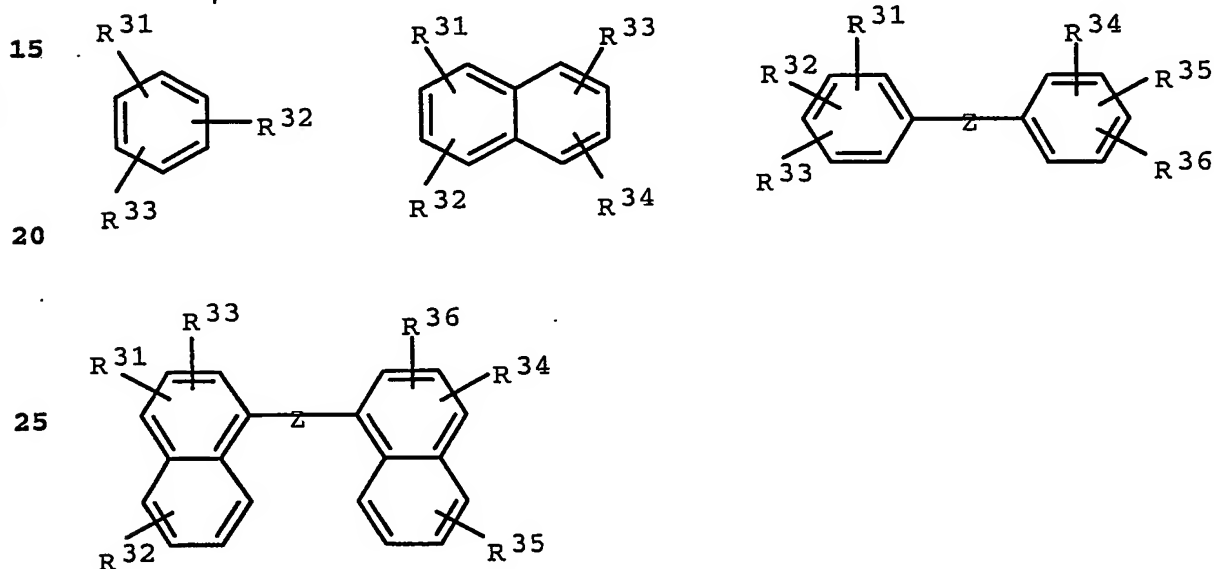
20. Verfahren gemäß Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß im abgetrennten Salz der Säure mit der Hilfsbase das molare Verhältnis von Brönsted-Säuren zu Lewis-Säuren nicht größer als 1:1.

5

21. Verfahren gemäß Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgemisch aus einer Friedel-Crafts-Alkylierung oder -Acylierung, Phosphorylierung oder Sulfurierung von Aromaten, stammt.

10

22. Verfahren gemäß Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß ein Aromat der Formel (X) eingesetzt wird,



35

worin

Z eine Einfachbindung oder beliebige bivalente Brücke und

R<sup>31</sup>, R<sup>32</sup>, R<sup>33</sup>, R<sup>34</sup>, R<sup>35</sup> und R<sup>36</sup> unabhängig voneinander

Wasserstoff, C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>-Alkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C<sub>2</sub> - C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>-Alkyloxy, C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>-Alkyl-oxycarbonyl, C<sub>6</sub> - C<sub>12</sub>-Aryl, C<sub>5</sub> - C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyclus oder funktionelle Gruppen bedeuten oder zwei von ihnen gemeinsam einen ungesättigten, gesättigten oder aromatischen und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubsti-

## 6

tuierte Iminogruppen unterbrochenen Ring bilden, wobei die genannten Reste jeweils durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiert sein kann.

5

23. Verfahren gemäß Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Produkt Ethylbenzol, Acetophenon, 4-Methylacetophenon, 4-Methoxyacetophenon, Propiophenon, Benzophenon, Dichlorphenylphosphin, Diphenylchlorphosphin, Tosylchlorid, 1,2-, 1,3- und 1,4-Diethylbenzol, 1,2,3-, 1,2,4- und 1,3,5-Triethylbenzol, Cumol (iso-Propylbenzol), tert-Butylbenzol, 1,3- und 1,4-Methyl-iso-propylbenzol, 9,10-Dihydroanthracen, Indan, Kresol, 2,6-Xylenol, 2-sec-Butylphenol, 4-tert-Butylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Dodecylphenol, Thymol oder 2,6-di-tert-Butyl-4-methylphenol ist.

10

15

20

25

30

35

40

45



Verfahren zur Abtrennung von Säuren aus chemischen Reaktionsgemischen mit Hilfe von ionischen Flüssigkeiten

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zur vereinfachten Abtrennung von Säuren aus Reaktionsgemischen mittels einer ionischen Flüssigkeit.

10

Der chemische Fachmann hat oft das Problem, während einer chemischen Reaktion freigesetzte Säuren abzufangen oder Säuren aus Reaktionsgemischen abzutrennen. Beispiele für Reaktionen, in denen Säuren im Reaktionsverlauf freigesetzt werden sind die

15 Silylierung von Alkoholen oder Aminen mit Halogensilanen, die Phosphorylierung von Aminen oder Alkoholen mit Phosphorhalogeniden, die Bildung von Sulfonsäureestern oder -amiden aus Alkoholen oder Aminen und Sulfonsäurechloriden oder -anhydriden, Eliminierungen oder Substitutionen.

20

Bei diesen Reaktionen werden Säuren freigesetzt, weshalb zusätzlich eine Hilfsbase zugesetzt wird, die in der Regel nicht als Reaktant an der eigentlichen Reaktion teilnimmt. In der Regel ist es notwendig, die freigesetzten Säuren mit dieser Base unter

25 Salzbildung zu binden, um Neben- und Folgereaktionen zu unterbinden oder aber einfach um die Säure aus dem gewünschten Reaktionsprodukt zu entfernen und ggf. in den Prozeß zurückzuführen. Werden die Salze der verwendeten Basen zunächst nicht abgetrennt, so können sie auch in Gegenwart des Wertproduktes, z.B. durch Zugabe

30 einer weiteren, stärkeren Base, wie wäßrigen Laugen, z.B. Natronlauge oder Kalilauge, aufgearbeitet werden. Dabei entsteht das Salz der in diesem Schritt hinzugefügten stärkeren Base. Außerdem wird die ursprünglich verwendete Base in Freiheit gesetzt. Diese beiden Komponenten, d.h. das Salz der stärkeren Base und die in

35 Freiheit gesetzte zuerst verwendete Base (Hilfsbase) müssen in aller Regel ebenfalls vom Wertprodukt abgetrennt werden. Bei dieser Vorgehensweise ist es oft von Nachteil, daß das Wertprodukt, das bei der Aufarbeitung zugegen ist, durch die hinzugefügte stärkere Base selbst oder weitere Stoffe in dieser Base, z.B. dem

40 Wasser in einer wässrigen Lauge, zersetzt werden kann.

Die Salze der Hilfsbase mit der Säure sind in der Regel in organischen Lösemitteln nicht löslich und weisen hohe Schmelzpunkte auf, so daß sie in organischen Medien Suspensionen bilden, die

45 schwieriger zu handhaben sind als beispielsweise Flüssigkeiten. Es wäre also wünschenswert, die Salze der Hilfsbasen in flüssiger Form abtrennen zu können. Zudem würden die bekannten verfahrens-

## 2

technischen Nachteile von Suspensionen eliminiert. Diese sind z.B. die Bildung von Verkrustungen, Verringerung des Wärmeüberganges, schlechte Durchmischung und Rührbarkeit sowie die Bildung von lokalen Über- oder Unterkonzentrationen und sogenannten hot spots.

Der Stand der Technik beinhaltet für industriell durchgeführte Verfahren demnach folgende Nachteile:

10 1) Zugabe von zwei Hilfsstoffen, der Hilfsbase sowie einer weiteren starken Base und der daraus erwachsenden Aufgabe, zwei Hilfsstoffe vom Wertprodukt und voneinander abzutrennen,

2) Handhabung von Suspensionen

15

3) Abtrennung des Salzes der starken Base als Feststoff.

Anzustreben ist jedoch eine verfahrenstechnisch einfache Phasentrennung mittels einer flüssig-flüssig-Phasentrennung.

20

Aus DE-A 197 24 884 und DE-A 198 26 936 sind Verfahren zur Herstellung von Carbonyldiimidazolen durch Phosgenierung von Imidazolen bekannt, bei denen das gebildete Hydrochlorid des als Edukt eingesetzten Imidazols als Schmelze aus dem Reaktionsge-

25 misch abgetrennt wird. In der DE-A 198 26 936 wird auf S. 3, Zeile 5 darauf hingewiesen, daß das Hydrochlorid des Imidazols überraschenderweise bei Temperaturen von 110-130°C flüssig ist und bereits deutlich unterhalb des in der Literatur beschriebenen Schmelzpunktes von 158-161°C schmilzt. Als Grund dafür geben die

30 Erfinder entweder die Bildung eines eutektischen Gemisches aus dem Imidazol Hydrochlorid mit dem Wertprodukt Carbonyldiimidazol oder die Bildung eines ternären Gemisches aus dem Imidazol Hydrochlorid, dem Wertprodukt Carbonyldiimidazol und Lösemittel Chlorbenzol an. Obwohl das Imidazol Hydrochlorid nicht hätte flüssig  
35 vorliegen dürfen, war das in diesem speziellen Fall doch überraschenderweise der Fall. Die Anwendbarkeit dieses Konzepts für andere Reaktionen als die Phosgenierung von Imidazolen wird nicht beschrieben.

40 Es bestand also die Aufgabe, auch für andere chemische Reaktionen oder für die Abtrennung von Säuren, die in Gemischen enthalten sind, aber nicht während einer chemischen Reaktion abgespalten werden, ein vereinfachtes Verfahren zur Abtrennung von Säuren zu finden, bei dem ein aus einer eingesetzten Hilfsbase und einer  
45 Säure gebildetes Salz über eine verfahrenstechnisch einfache flüssig-flüssig-Phasentrennung abgetrennt werden kann.

## 3

Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Abtrennung von Säuren aus Reaktionsgemischen mittels einer Hilfsbase, in dem die Hilfsbase

- 5 b) ein Salz mit der Säure bildet, das bei Temperaturen flüssig ist, bei denen das Wertprodukt während der Abtrennung des Flüssigsalzes nicht signifikant zersetzt wird und
- 10 c) das Salz der Hilfsbase mit dem Wertprodukt oder der Lösung des Wertproduktes in einem geeigneten Lösungsmittel zwei nicht mischbare flüssige Phasen ausbildet.

Dem Fachmann ist bekannt, daß die Abtrennung einer flüssigen Phase von einer zweiten flüssigen Phase verfahrenstechnisch er-  
15 heblich einfacher zu gestalten ist als eine Feststoffabtrennung.

Der technische Nutzen des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die Abtrennung des Hilfsstoffes durch eine einfache Flüssig-Flüssig-Phasentrennung erfolgen kann, so daß der verfahr-  
20 renstechnisch aufwendige Umgang mit Feststoffen wegfällt.

Die Aufarbeitung der Hilfsstoffe kann in Abwesenheit des Wertproduktes erfolgen, so daß letzteres weniger belastet wird.

- 25 Die Aufgabenstellung wird durch die hier beschriebene Erfindung gelöst. Dies geschieht dadurch, daß Hilfsbasen in Reaktionsgemischen enthalten sind oder nachträglich zugesetzt werden, deren Salze mit im Reaktionsverlauf abgespaltenen oder zugesetzten, d.h. nicht während der Reaktion abgespaltenen Säuren unter den
- 30 Reaktionsbedingungen und/oder Aufarbeitungsbedingungen flüssig sind und eine mit dem gegebenenfalls gelösten Wertprodukt nicht mischbare Phase bilden. Derartige flüssige Salze werden oft als ionische Flüssigkeiten bezeichnet. Die zu bindenden Säuren können entweder frei in der Reaktionsmischung vorliegen oder einen Kom-
- 35 plex oder ein Addukt mit dem Wertprodukt oder einem anderen in der Reaktionsmischung anwesenden Stoff bilden. Insbesondere Lewis-Säuren neigen dazu, mit Stoffen wie Ketonen Komplexe zu bilden. Diese Komplexe können durch die Hilfsbase aufgebrochen werden, wobei sich im Sinne dieser Erfindung das Salz aus der Hilfs-
- 40 base und der abzutrennenden Lewis-Säure bildet.

Die Hilfsbasen können anorganische oder organische Basen sein, bevorzugt organische.

- 45 Weiterhin können Gemische oder Lösungen von Hilfsbasen eingesetzt werden, um die Aufgabenstellung zu erfüllen.

## 4

Nicht mischbar bedeutet, daß sich mindestens zwei, durch eine Phasengrenzfläche getrennte flüssige Phasen ausbilden.

Wenn das reine Wertprodukt mit dem Salz aus der Hilfsbase und der  
5 Säure gänzlich oder zu einem größeren Teil mischbar ist, kann dem Wertprodukt auch ein Hilfsstoff, z.B. ein Lösemittel zugesetzt werden, um eine Entmischung oder Löslichkeitsverringern zu erreichen. Dies ist beispielsweise dann sinnvoll, wenn die Löslichkeit des Salzes im Wertprodukt oder umgekehrt 20 Gew.-% oder mehr  
10 beträgt, bevorzugt 15 Gew.-% oder mehr, besonders bevorzugt 10 Gew.-% oder mehr und ganz besonders bevorzugt 5 Gew.-% oder mehr beträgt. Die Löslichkeit wird bestimmt unter den Bedingungen der jeweiligen Trennung. Bevorzugt wird die Löslichkeit bestimmt bei einer Temperatur, die oberhalb des Schmelzpunktes des Salzes  
15 liegt und unterhalb der niedrigsten der folgenden Temperaturen, besonders bevorzugt 10 °C unterhalb der niedrigsten und ganz besonders bevorzugt 20 °C unterhalb der niedrigsten:

- Siedepunkt des Wertproduktes
- 20 - Siedepunkt des Lösemittels
- Temperatur der signifikanten Zersetzung des Wertproduktes

Das Lösungsmittel ist dann als geeignet anzusehen, wenn das Gemisch aus Wertprodukt und Lösungsmittel das Salz bzw. das Salz  
25 das Wertprodukt oder eine Mischung aus Wertprodukt und Lösemittel weniger als die oben angegebenen Mengen zu lösen vermag. Als Lösungsmittel verwendbar sind beispielsweise Benzol, Toluol, o-, m- oder p-Xylol, Cyclohexan, Cyclopentan, Pentan, Hexan, Heptan, Oktan, Petrolether, Aceton, Isobutylmethylether, Diethylether,  
30 Diethylether, tert.-Butylmethylether, tert.-Butylethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Essigester, Methylacetat, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Acetonitril oder Gemische davon.

Bei dem Wertprodukt handelt es sich in der Regel um unpolare  
35 organische oder anorganische Verbindungen.

Als chemische Reaktionen, die der Erfindung zugrundeliegen, kommen alle Reaktion in Betracht, bei denen Säuren freigesetzt werden, mit Ausnahme von Phosgenierungen, besonders bevorzugt mit  
40 Ausnahme von Acylierungen, d.h. Reaktionen von Säurehalogeniden und Carbonsäureanhydriden.

Reaktionen, bei denen das erfindungsgemäße Verfahren angewendet werden kann sind beispielsweise

## 5

- Alkylierungen mit Alkyl- oder Aralkylhalogeniden, wie z.B. Methylchlorid, Methyljodid, Benzylchlorid, 1,2-Dichlorethan oder 2-Chlorethanol,
- 5 - Silylierungen, also Umsetzungen mit Verbindungen, die mindestens eine Si-Hal-Bindung enthalten, wie z.B.  $\text{SiCl}_4$ ,  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiCl}_2$  oder Trimethylsilylchlorid,
- 10 - Phosphorylierungen, also Umsetzungen mit Verbindungen, die mindestens eine P-Hal-Bindung enthalten, wie z.B.  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{POBr}_3$ , Dichlorphenylphosphin oder Diphenylchlorphosphin, wie sie beispielsweise ebenfalls von Chojnowski et al., a.a.O. beschrieben sind,
- 15 - Sulfurierungen, i.e. Sulfidierungen, Sulfierungen, Sulfonierungen und Sulfatierungen, mit beispielsweise Sulfurylchlorid ( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ), Thionylchlorid ( $\text{SOCl}_2$ ), Chlorsulfonsäure ( $\text{ClSO}_3\text{H}$ ), Sulfonsäurehalogeniden, wie z.B. p-Toluolsulfonsäurechlorid, Methansulfonsäurechlorid oder Trifluormethansulfonsäurechlorid, oder Sulfonsäureanhydriden, wie sie z.B. von Dobrynin, V.N. et al. Bioorg. Khim. 9(5), 1983, 706-10 beschrieben ist,
- 20 - Eliminierungen, bei denen eine C=C-Doppelbindung unter Abspaltung einer Säure gebildet wird oder
- 25 - Deprotonierungen, bei denen ein acides Wasserstoffatom von der Hilfsbase abstrahiert wird.

Bevorzugt unter den genannten Reaktionstypen sind Alkylierungen, 30 Silylierungen, Phosphorylierungen, Sulfurierungen, Acylierungen mit Ausnahme der Phosgenierungen und Eliminierungen und besonders bevorzugt sind Silylierungen, Phosphorylierungen und Sulfurierungen.

35 Weiterhin kann erfindungsgemäß auch eine Säure aus Reaktionsmischungen abgetrennt werden, bei denen eine Säure, die nicht während der Reaktion freigesetzt wurde, hinzugefügt wurde, beispielsweise um den pH-Wert einzustellen oder um eine Reaktion zu katalysieren. So können z.B. Lewis-Säuren, die als 40 Katalysatoren für Friedel-Crafts-Alkylierungen oder -Acylierungen eingesetzt wurden, auf einfache Art abgetrennt werden.

Die im Sinne dieser Erfindung abzutrennenden Säuren können Brönstedsäuren und Lewis-Säuren sein. Welche Säuren als Brönsted 45 und Lewissäuren bezeichnet werden, wird in Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91.-100. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin New York 1985, S. 235 bzw. S. 239 beschrieben. Zu

## 6

den Lewissäuren im Sinne dieser Erfindung zählen auch die als Friedel-Crafts-Katalysatoren verwendeten Lewissäuren, die in George A. Olah, Friedel-Crafts and Related Reactions, Vol. I, 191 bis 197, 201 und 284-90 (1963) beschrieben sind. Als Beispiele  
5 genannt seien Aluminiumtrichlorid ( $\text{AlCl}_3$ ), Eisen(III)chlorid ( $\text{FeCl}_3$ ), Aluminiumtribromid ( $\text{AlBr}_3$ ) und Zinkchlorid ( $\text{ZnCl}_2$ ).

Allgemein enthalten die erfindungsgemäß abtrennbaren Lewis-Säuren kationische Formen der Metalle der Gruppen Ib, IIb, IIIa, IIIb,  
10 IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb und VIII des Periodensystems der Elemente sowie der seltenen Erden, wie beispielsweise Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium oder Lutetium. Genannt seien besonders Zink, Cadmium, Beryllium, Bor, Aluminium,  
15 Gallium, Indium, Thallium, Titan, Zirkon, Hafnium, Erbium, Germanium, Zinn, Vanadium, Niob, Skandium, Yttrium, Chrom, Molybden, Wolfram, Mangan, Rhenium, Palladium, Thorium, Eisen, Kupfer und Kobalt. Bevorzugt sind Bor, Zink, Cadmium, Titan, Zinn, Eisen, Kobalt.

20 Als Gegenionen der Lewis-Säure kommen in Frage  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{JO}_3^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{OCN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SH}^-$ ,  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , Dithiocarbamat, Salicylat,  $(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})^-$ ,  $(\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_2)^-$ ,  $(\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{O}_2)^-$  sowie  
25  $(\text{C}_{n+1}\text{H}_{2n-2}\text{O}_4)^{2-}$ , wobei n für die Zahlen 1 bis 20 steht, Methansulfonat ( $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ ), Trifluormethansulfonat ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ), Toluolsulfonat ( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ ), Benzolsulfonat ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ ), Hydroxid ( $\text{OH}^-$ ), Anionen aromatischer Säuren wie Benzoesäure, Phtalsäure, und dergleichen und 1,3-Dicarbonylverbindungen.

30

Weiterhin genannt seien Carboxylate, insbesondere sind zu erwähnen Formiat, Acetat, Trifluoracetat, Propionat, Hexanoat und 2-Ethylhexanoat, Stearat sowie Oxalat, Acetylacetonat, Tartrat, Acrylat und Methacrylat, bevorzugt Formiat, Acetat, Propionat,

35 Oxalat, Acetylacetonat, Acrylat und Methacrylat.

Weiterhin kommen Borhydride und Organoborverbindungen der allgemeinen Formel  $\text{BR}'_3$  und  $\text{B(OR}''')_3$  in Betracht, worin  $\text{R}'''$  jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff,  $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ -Alkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefel-

40 atome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes  $\text{C}_2 - \text{C}_{18}$ -Alkyl,  $\text{C}_6 - \text{C}_{12}$ -Aryl,  $\text{C}_5 - \text{C}_{12}$ -Cycloalkyl oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyclus bedeuten oder zwei von ihnen gemeinsam einen

45 ungesättigten, gesättigten oder aromatischen und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Imino-

## 7

gruppen unterbrochenen Ring bilden, wobei die genannten Reste jeweils durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiert sein kann. Die Reste R'''' können auch miteinander verbunden sein.

- 5 Als bevorzugte Beispiele für Lewis-Säuren seien neben den oben angeführten  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$  und  $\text{ZnCl}_2$  genannt  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{ZnBr}_2$ ,  $\text{ZnI}_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{Cu}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CoI}_2$ ,  $\text{FeI}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2(\text{THF})_2$ ,  $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{ClTi}(\text{OiPr})_3$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{Sn}(\text{SO}_4)$ ,  $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{MnBr}_2$ ,  $\text{ScCl}_3$ ,  $\text{BPh}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{BBr}_3$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ,  
10  $\text{BF}_3 \cdot \text{OMe}_2$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{MeOH}$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{B}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ,  $\text{B}(\text{OEt})_3$ ,  $\text{B}(\text{OMe})_3$ ,  $\text{B}(\text{OiPr})_3$ ,  $\text{PhB}(\text{OH})_2$ , 3-MeO-PhB(OH) $_2$ , 4-MeO-PhB(OH) $_2$ , 3-F-PhB(OH) $_2$ , 4-F-PhB(OH) $_2$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{AlCl}_2$ ,  $(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{AlCl}_2$ ,  $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{AlCl}$ ,  $(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ ,  $\text{Ph}_2\text{AlCl}$ ,  $\text{PhAlCl}_2$ ,  $\text{Al}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OnBu})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OsekBu})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OEt})_3$ ,  $\text{GaCl}_3$ ,  
15  $\text{ReCl}_5$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{VCl}_3$ ,  $\text{CrCl}_2$ ,  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{YCl}_3$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CdBr}_2$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{UCl}_4$ ,  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{Er}(\text{O}_3\text{SCF}_3)$ ,  $\text{Yb}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ ,  $\text{SmCl}_3$ ,  $\text{SmI}_2$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ,  $\text{TaCl}_5$ .

Die Lewis-Säuren können stabilisiert sein durch Alkali- oder Erdalkalimetallhalogenide, beispielsweise LiCl oder NaCl. Dazu

- 20 werden die (Erd)Alkalimetallhalogenide zur Lewis-Säure im molaren Verhältnis 0 - 100 : 1 gemischt.

Mit Halogen oder Hal ist im Rahmen dieser Schrift Fluor (F), Chlor (Cl), Brom (Br) oder Iod (I), bevorzugt Chlor gemeint.

- 25 Umgesetzt im Sinne einer Silylierung, Phosphorylierung oder Sulfurierung werden in der Regel Verbindungen, die mindestens eine freie O-H-, S-H- oder N-H-Bindung aufweisen, gegebenenfalls nach Deprotonierung durch die Hilfsbase.

- 30 Als Hilfsbase kann erfindungsgemäß eine solche Verbindung eingesetzt werden, die

- b) ein Salz mit der während der Reaktion abgespaltenen Säure bildet, das bei Temperaturen flüssig ist, bei denen das Wert-  
35 produkt während der Abtrennung des Flüssigsalzes im wesentlichen nicht zersetzt wird und
- c) das Salz der Hilfsbase mit dem Wertprodukt oder der Lösung des Wertproduktes in einem geeigneten Lösungsmittel zwei  
40 nicht mischbare flüssige Phasen ausbildet.

Bevorzugt sind solche Hilfsbasen, die

- a) nicht als Reaktant an der Reaktion teilnehmen.  
45

Weiterhin bevorzugt kann diese Hilfsbase zusätzlich

## 8

- d) gleichzeitig als nucleophiler Katalysator in der Reaktion fungieren, d.h. sie erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion gegenüber der Durchführung ohne Anwesenheit einer Hilfsbase um das mindestens 1,5fache, bevorzugt um das mindestens zweifache, besonders bevorzugt um das fünffache, ganz besonders bevorzugt um das mindestens zehnfache und insbesondere um das mindestens zwanzigfache.

- Solche als Basen einsetzbaren Verbindungen können Phosphor-  
10 Schwefel oder Stickstoffatome enthalten, beispielsweise mindestens ein Stickstoffatom, bevorzugt ein bis zehn Stickstoffatome, besonders bevorzugt ein bis fünf, ganz besonders bevorzugt ein bis drei und insbesondere ein bis zwei Stickstoffatome. Gegebenenfalls können auch weitere Heteroatome, wie z.B. Sauerstoff-,  
15 Schwefel- oder Phosphoratomé enthalten sein.

- Bevorzugt sind solche Verbindungen, die mindestens einen fünf- bis sechsgliedrigen Heterocyclus enthalten, der mindestens ein Stickstoffatom sowie gegebenenfalls ein Sauerstoff- oder  
20 Schwefelatom aufweist, besonders bevorzugt solche Verbindungen, die mindestens einen fünf- bis sechsgliedrigen Heterocyclus enthalten, der ein, zwei oder drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder ein Sauerstoffatom aufweist, ganz besonders bevorzugt solche mit zwei Stickstoffatomen.

- 25 Besonders bevorzugte Verbindungen sind solche, die ein Molgewicht unter 1000 g/mol aufweisen, ganz besonders bevorzugt unter 500 g/mol und insbesondere unter 250 g/mol.

- 30 Weiterhin sind solche als Basen einsetzbaren Verbindungen bevorzugt, die ausgewählt sind aus den Verbindungen der Formeln (Ia) bis (Ir),

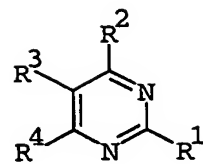
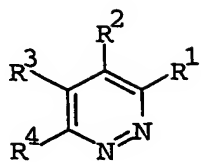
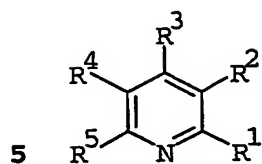
35

40

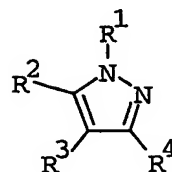
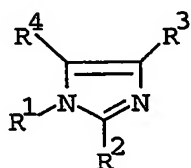
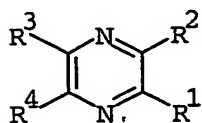
45



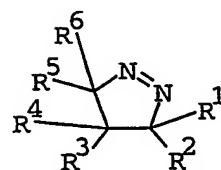
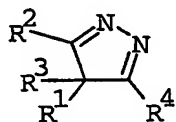
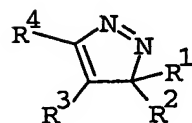
9



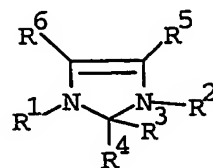
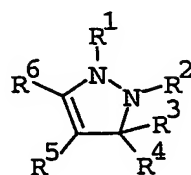
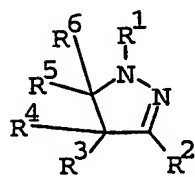
10



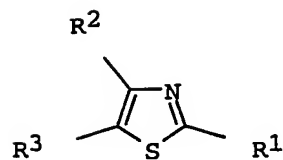
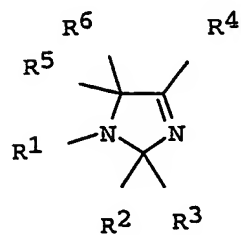
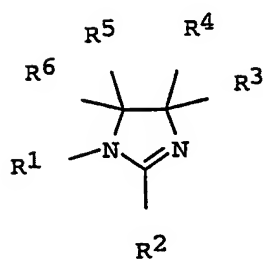
15



25



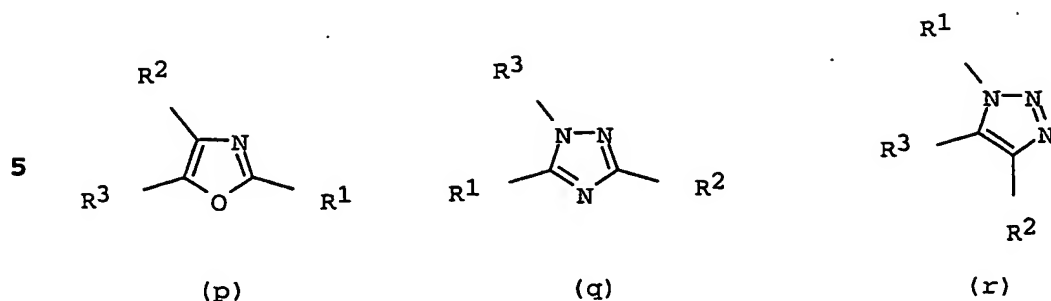
30



40

45

10



10

sowie Oligo- bzw. Polymere, die diese Strukturen enthalten,

15 worin

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>-Alkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C<sub>2</sub> - C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub> - C<sub>12</sub>-Aryl, C<sub>5</sub> - C<sub>12</sub>-Cycloalkyl oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyclen bedeuten oder zwei von ihnen gemeinsam einen ungesättigten, gesättigten oder aromatischen und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenen Ring bilden, wobei die genannten Reste jeweils durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiert sein können.

Darin bedeuten

gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>-Alkyl beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Etylhexyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Benzyl, 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl, α,α-Dimethylbenzyl, Benzhydryl, p-Tolylmethyl, 1-(p-Butylphenyl)-ethyl, p-Chlorbenzyl, 2,4-Dichlorbenzyl, p-Methoxybenzyl, m-Ethoxybenzyl, 2-Cyanoethyl, 2-Cyanopropyl, 2-Methoxycarbonyl, 2-Ethoxycarbonyl, 2-Butoxycarbonyl, 1,2-Di-(methoxycarbonyl)-ethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Butoxyethyl, Diethoxymethyl, Diethoxyethyl, 1,3-Dioxolan-2-yl, 1,3-Dioxan-2-yl, 2-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4-Methyl-1,3-dio-

## 11

- xolan-2-yl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxypropyl, 2-Octyloxyethyl, Chlormethyl, 2-Chlorethyl, Trichlormethyl, Trifluormethyl, 1,1-Dimethyl-2-chlorethyl, 2-Methoxyisopropyl, 2-Ethoxyethyl, Butylthiomethyl, 2-Dodecylthioethyl, 2-Phenylthioethyl,
- 5 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl, 6-Hydroxyhexyl, 2-Aminoethyl, 2-Aminopropyl, 3-Aminopropyl, 4-Aminobutyl, 6-Aminohexyl, 2-Methylaminoethyl, 2-Methylaminopropyl, 3-Methylaminopropyl, 4-Methylaminobutyl, 6-Methylaminohexyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2-Dimethylaminopropyl, 3-Dimethylaminopropyl, 4-Dimethylaminobutyl, 6-Dimethylaminohexyl, 2-Hydroxy-2,2-dimethylethyl, 2-Phenoxyethyl, 2-Phenoxypropyl, 3-Phenoxypropyl, 4-Phenoxybutyl, 6-Phenoxyhexyl, 2-Methoxyethyl, 2-Methoxypropyl, 3-Methoxypropyl, 4-Methoxybutyl, 6-Methoxyhexyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Ethoxypropyl, 3-Ethoxypropyl,
- 15 4-Ethoxybutyl oder 6-Ethoxyhexyl und,

gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C<sub>2</sub> - C<sub>18</sub>-Alkyl

- 20 beispielsweise 5-Hydroxy-3-oxa-pentyl, 8-Hydroxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Hydroxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Hydroxy-4-oxa-heptyl, 11-Hydroxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Hydroxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Hydroxy-5-oxa-nonyl, 14-Hydroxy-5,10-oxa-tetradecyl, 5-Methoxy-3-oxa-pentyl, 8-Methoxy-3,6-dioxa-octyl,
- 25 11-Methoxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Methoxy-4-oxa-heptyl, 11-Methoxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Methoxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Methoxy-5-oxa-nonyl, 14-Methoxy-5,10-oxa-tetradecyl, 5-Ethoxy-3-oxa-pentyl, 8-Ethoxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Ethoxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Ethoxy-4-oxa-heptyl,
- 30 11-Ethoxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Ethoxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Ethoxy-5-oxa-nonyl oder 14-Ethoxy-5,10-oxa-tetradecyl.

Bilden zwei Reste einen Ring, so können diese Reste gemeinsam bedeuten 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 2-Oxa-1,3-propylen,

- 35 1-Oxa-1,3-propylen, 2-Oxa-1,3-propylen, 1-Oxa-1,3-propenylen, 1-Aza-1,3-propenylen, 1-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-1-aza-1,3-propenylen, 1,4-Buta-1,3-dienylen, 1-Aza-1,4-buta-1,3-dienylen oder 2-Aza-1,4-buta-1,3-dienylen.

- 40 Die Anzahl der Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder Iminogruppen ist nicht beschränkt. In der Regel beträgt sie nicht mehr als 5 in dem Rest, bevorzugt nicht mehr als 4 und ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 3.

- 45 Weiterhin befinden sich zwischen zwei Heteroatomen in der Regel mindestens ein Kohlenstoffatom, bevorzugt mindestens zwei.

## 12

Substituierte und unsubstituierte Iminogruppen können beispielsweise Imino-, Methylimino-, iso-Propylimino, n-Butylimino oder tert-Butylimino sein.

## 5 Weiterhin bedeuten

funktionelle Gruppen Carboxy, Carboxamid, Hydroxy, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)-amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyloxy-carbonyl, Cyano oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyloxy,

## 10

gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituier-  
tes C<sub>6</sub> - C<sub>12</sub>-Aryl beispielsweise Phenyl, Toly, Xyl,  $\alpha$ -Naphthyl,  $\beta$ -Naphthyl, 4-Diphenyl, Chlorphenyl, Dichlorphenyl, Trichlor-

- 15 phenyl, Difluorphenyl, Methylphenyl, Dimethylphenyl, Trimethylphenyl, Ethylphenyl, Diethylphenyl, iso-Propylphenyl, tert.-Butylphenyl, Dodecylphenyl, Methoxyphenyl, Dimethoxyphenyl, Ethoxyphenyl, Hexyloxyphenyl, Methyl-naphthyl, Isopropyl-naphthyl, Chlor-naphthyl, Ethoxynaphthyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethyl-
- 20 phenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2- oder 4-Nitrophenyl, 2,4- oder 2,6-Dinitrophenyl, 4-Dimethylamino-phenyl, 4-Acetylphenyl, Methoxyethylphenyl oder Ethoxymethylphe-  
nyl,

- 25 gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituier-  
tes C<sub>5</sub> - C<sub>12</sub>-Cycloalkyl beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclododecyl, Methylcyclopentyl, Dimethylcyclopentyl, Methylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl, Diethylcyclohexyl, Butylcy-
- 30 clohexyl, Methoxycyclohexyl, Dimethoxycyclohexyl, Diethoxycyclohexyl, Butylthiocyclohexyl, Chlorcyclohexyl, Dichlorcyclohexyl, Dichlorcyclopentyl sowie ein gesättigtes oder ungesättigtes bicyclisches System wie z.B. Norbornyl oder Norbornenyl,

- 35 ein fünf- bis sechsgliedriger, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisender Heterocyclen beispielsweise Furyl, Thiophenyl, Pyrrol, Pyridyl, Indolyl, Benzoxazolyl, Dioxolyl, Dioxyl, Benzimidazolyl, Benzthiazolyl, Dimethylpyridyl, Methylchinolyl, Dimethylpyrrol, Methoxyfuryl, Dimethoxypyridyl, Diflu-
- 40 orpyridyl, Methylthiophenyl, Isopropylthiophenyl oder tert.-Butylthiophenyl und

C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkyl beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl oder tert.-Butyl.

## 45

## 13

Bevorzugt sind  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Butyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Cyanoethyl, 2-(Methoxycarbonyl)-ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)-ethyl, 2-(n-Butoxycarbonyl)-ethyl, Dimethylamino, Diethylamino und Chlor.

5

Besonders bevorzugte Pyridine (Ia) sind solche, bei denen einer der Reste  $R^1$  bis  $R^5$  Methyl, Ethyl oder Chlor ist und alle anderen Wasserstoff sind, oder  $R^3$  Dimethylamino und alle anderen Wasserstoff sind oder alle Wasserstoff sind oder  $R^2$  Carboxy oder Carbo-

10 xamid und alle anderen Wasserstoff oder  $R^1$  und  $R^2$  oder  $R^2$  und  $R^3$  1,4-Buta-1,3-dienyl und alle anderen Wasserstoff sind.

Besonders bevorzugte Pyridazine (Ib) sind solche, bei denen einer der Reste  $R^1$  bis  $R^4$  Methyl oder Ethyl und alle anderen Wasserstoff

15 oder alle Wasserstoff sind.

Besonders bevorzugte Pyrimidine (Ic) sind solche, bei denen  $R^2$  bis  $R^4$  Wasserstoff oder Methyl und  $R^1$  Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist, oder  $R^2$  und  $R^4$  Methyl,  $R^3$  Wasserstoff und  $R^1$  Wasserstoff,

20 Methyl oder Ethyl ist.

Besonders bevorzugte Pyrazine (Id) sind solche, bei denen  $R^1$  bis  $R^4$  alle Methyl oder alle Wasserstoff sind.

25 Besonders bevorzugte Imidazole (Ie) sind solche, bei denen unabhängig voneinander

$R^1$  ausgewählt ist unter Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Octyl, 2-Hydroxyethyl oder 2-Cyanoethyl und

30

$R^2$  bis  $R^4$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeuten.

Besonders bevorzugte 1H-Pyrazole (If) sind solche, bei denen un-

35 abhängig voneinander

$R^1$  unter Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

$R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  unter Wasserstoff oder Methyl

40

ausgewählt sind.

Besonders bevorzugte 3H-Pyrazole (Ig) sind solche, bei denen unabhängig voneinander

45

$R^1$  unter Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

14

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unter Wasserstoff oder Methyl

ausgewählt sind.

5 Besonders bevorzugte 4H-Pyrazole (Ih) sind solche, bei denen unabhängig voneinander

R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> unter Wasserstoff oder Methyl,

10 ausgewählt sind.

Besonders bevorzugte 1-Pyrazoline (Ii) sind solche, bei denen unabhängig voneinander

15 R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> unter Wasserstoff oder Methyl

ausgewählt sind.

Besonders bevorzugte 2-Pyrazoline (Ij) sind solche, bei denen unabhängig voneinander

20 R<sup>1</sup> unter Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl und

R<sup>2</sup> bis R<sup>6</sup> unter Wasserstoff oder Methyl

25

ausgewählt sind.

Besonders bevorzugte 3-Pyrazoline (Ik) sind solche, bei denen unabhängig voneinander

30

R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> unter Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl und

R<sup>3</sup> bis R<sup>6</sup> unter Wasserstoff oder Methyl

35 ausgewählt sind.

Besonders bevorzugte Imidazoline (Il) sind solche, bei denen unabhängig voneinander

40 R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> unter Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Butyl oder Phenyl und

R<sup>3</sup> oder R<sup>4</sup> unter Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und

45 R<sup>5</sup> oder R<sup>6</sup> unter Wasserstoff oder Methyl

15

ausgewählt sind.

Besonders bevorzugte Imidazoline (Im) sind solche, bei denen unabhängig voneinander

5

R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> unter Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und

R<sup>3</sup> bis R<sup>6</sup> unter Wasserstoff oder Methyl

10 ausgewählt sind.

Besonders bevorzugte Imidazoline (In) sind solche, bei denen unabhängig voneinander

15 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> oder R<sup>3</sup> unter Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und

R<sup>4</sup> bis R<sup>6</sup> unter Wasserstoff oder Methyl

ausgewählt sind.

20

Besonders bevorzugte Thiazole (Io) oder Oxazole (Ip) sind solche, bei denen unabhängig voneinander

R<sup>1</sup> unter Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl und

25

R<sup>2</sup> oder R<sup>3</sup> unter Wasserstoff oder Methyl

ausgewählt sind.

30 Besonders bevorzugte 1,2,4-Triazole (Iq) sind solche, bei denen unabhängig voneinander

R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> unter Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl und

35 R<sup>3</sup> unter Wasserstoff, Methyl oder Phenyl

ausgewählt sind.

40 Besonders bevorzugte 1,2,3-Triazole (Ir) sind solche, bei denen unabhängig voneinander

R<sup>1</sup> unter Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und

R<sup>2</sup> oder R<sup>3</sup> unter Wasserstoff oder Methyl ausgewählt sind oder

45

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> 1,4-Buta-1,3-dienylen und alle anderen Wasserstoff sind.

## 16

Unter diesen sind die Pyridine und die Imidazole bevorzugt.

Ganz besonders bevorzugt sind als Basen 3-Chlorpyridin, 4-Dimethylaminopyridin, 2-Ethyl-4-aminopyridin, 2-Methylpyridin  
5 ( $\alpha$ -Picolin), 3-Methylpyridin ( $\beta$ -Picolin), 4-Methylpyridin ( $\gamma$ -Picolin), 2-Ethylpyridin, 2-Ethyl-6-methylpyridin, Chinolin, Isochinolin, 1-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylimidazol, 1-Methylimidazol, 1,2-Dimethylimidazol, 1-n-Butylimidazol, 1,4,5-Trimethylimidazol, 1,4-Dimethylimidazol, Imidazol, 2-Methylimidazol,  
10 1-Butyl-2-methylimidazol, 4-Methylimidazol, 1-n-Pentylimidazol, 1-n-Hexylimidazol, 1-n-Octylimidazol, 1-(2'-Aminoethyl)-imidazol, 2-Ethyl-4-methylimidazol, 1-Vinylimidazol, 2-Ethylimidazol, 1-(2'-Cyanoethyl)-imidazol und Benzotriazol.

15 Insbesondere bevorzugt sind 1-n-Butylimidazol, 1-Methylimidazol, 2-Methylpyridin und 2-Ethylpyridin.

Säuren, mit denen die Basen Salze bilden können sind beispielsweise Iodwasserstoffsäure (HI), Fluorwasserstoff (HF), Chlorwasserstoff (HCl), Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), salpetrige Säure (HNO<sub>2</sub>),  
20 Bromwasserstoffsäure (HBr), Kohlensäure (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), Hydrogencarbonat (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), Methylkohlensäure (HO(CO)OCH<sub>3</sub>), Ethylkohlensäure (HO(CO)OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), n-Butylkohlensäure, Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), Hydrogensulfat (HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>), Methylschwefelsäure (HO(SO<sub>2</sub>)OCH<sub>3</sub>), Ethylschwefelsäure (HO(SO<sub>2</sub>)OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), Phosphorsäure (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), Dihydrogenphosphat (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>), Ameisensäure (HCOOH), Essigsäure (CH<sub>3</sub>COOH),  
25 Propionsäure, n- und iso-Buttersäure, Pivalinsäure, para-Toluolsulfonsäure, Benzolsulfonsäure, Benzoesäure, 2,4,6-Trimethylbenzoesäure, Mandelsäure, Methansulfonsäure, Ethansulfonsäure oder  
30 Trifluormethansulfonsäure, bevorzugt sind Chlorwasserstoff, Essigsäure, p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure, 2,4,6-Trimethylbenzoesäure und Trifluormethansulfonsäure und besonders bevorzugt ist Chlorwasserstoff.

35 In einer bevorzugten Ausführungsform zur Abtrennung von Brönsted-Säuren (Protonensäuren) werden diese ohne große Anteile von Lewis-Säuren abgetrennt, d.h. im abgetrennten Salz der Säure mit der Hilfsbase ist das molare Verhältnis von Brönsted-Säuren zu Lewis-Säuren größer als 4:1, bevorzugt größer als 5:1, besonders  
40 bevorzugt größer als 7:1, ganz besonders bevorzugt größer als 9:1 und insbesondere größer als 20:1.

Bevorzugt sind solche Hilfsbasen, deren Salze aus Hilfsbasen und Säuren, eine Schmelztemperatur aufweisen, bei der im Zuge der  
45 Abtrennung des Salzes als flüssige Phase keine signifikante Zersetzung des Wertproduktes auftritt, d.h. weniger als 10 Mol% pro Stunde, bevorzugt weniger als 5 Mol %/h, besonders bevorzugt we-



## 17

niger als 2 Mol. %/h und ganz besonders bevorzugt weniger als 1 Mol. %/h.

Die Schmelzpunkte der Salze der besonders bevorzugten Hilfsbasen 5 liegen in der Regel unterhalb von 160 °C, besonders bevorzugt unterhalb von 100 °C und ganz besonders bevorzugt unterhalb von 80 °C.

Unter den Hilfsbasen sind solche ganz besonders bevorzugt, deren 10 Salze einen  $E_T(30)$ -Wert von  $> 35$ , bevorzugt von  $> 40$ , besonders bevorzugt von  $> 42$  aufweisen. Der  $E_T(30)$ -Wert ist ein Maß für die Polarität und wird von C. Reichardt in Reichardt, Christian Solvent Effects in Organic Chemistry Weinheim : VCH, 1979. - XI, (Monographs in Modern Chemistry ; 3), ISBN 3-527-25793-4 Seite 15 241 beschrieben.

Eine außergewöhnlich bevorzugte Base, welche die Aufgabenstellung z.B. erfüllt, ist 1-Methylimidazol. Die Verwendung von 1-Methylimidazol als Base wird z.B. in DE-A 35 02 106 erwähnt, jedoch 20 wird dort nicht deren Verwendbarkeit als ionische Flüssigkeit erkannt.

1-Methylimidazol ist zudem noch als nucleophiler Katalysator wirksam [Julian Chojnowski, Marek Cypryk, Witold Fortuniak, 25 Heteroatom. Chemistry, 1991, 2, 63-70]. Chojnowski et al. haben gefunden, daß 1-Methylimidazol im Vergleich zu Triethylamin die Phosphorylierung von *t*-Butanol um den Faktor 33 und die Silylierung von Pentamethyldisiloxanol um den Faktor 930 beschleunigt.

30 Es wurde weiterhin gefunden, daß das Hydrochlorid von 1-Methylimidazol einen Schmelzpunkt von etwa 75 °C aufweist und mit unpolaren organischen Wertprodukten, wie z.B. Diethoxyphenylphosphin, Triethylphosphit, Ethoxydiphenylphosphin, Alkylketendi- 35 mer, Alkoxysilane oder Ester, oder Lösemitteln im wesentlichen nicht mischbar ist. So bildet 1-Methylimidazol·HCl im Gegensatz zu dem polaren Lösemittel Wasser sogar mit Aceton zwei nicht mischbare Phasen aus. 1-Methylimidazol kann zugleich als Hilfsbase und nucleophiler Katalysator dienen und als flüssiges Hydrochlorid 40 über eine verfahrenstechnisch einfache Flüssig-Flüssig-Phasentrennung von organischen Medien abgetrennt werden.

Statt 1-Methylimidazol kann auch 1-Butylimidazol verwendet werden. Das Hydrochlorid des 1-Butylimidazols ist bereits bei Raum- 45 temperatur flüssig, so daß 1-Butylimidazol als Hilfsbase und Katalysator für Reaktionen verwendet werden kann, bei denen Stoffe gehandhabt werden, die bei Temperaturen oberhalb der Raumtempera-

## 18

tur bereits zersetzlich sind. Ebenfalls bei Raumtemperatur flüssig ist das Acetat und Formiat von 1-Methylimidazol.

Ebenso können alle Derivate des Imidazols verwendet werden, deren Salze einen  $E_T(30)$ -Wert von  $> 35$ , bevorzugt von  $>40$ , besonders bevorzugt von  $> 42$  aufweisen und eine Schmelztemperatur haben, bei der im Zuge der Abtrennung des Salzes als flüssige Phase keine signifikante Zersetzung des Wertproduktes auftritt. Die polaren Salze dieser Imidazole bilden wie oben angeführt mit weniger polaren organischen Medien zwei nicht mischbare Phasen aus.

Eine weitere außergewöhnlich bevorzugte Base, die die Aufgabenstellung erfüllt, ist 2-Ethylpyridin. Die Verwendung verschiedener Pyridine als Hilfsbase wird z.B. in DE 198 50 624 beschrieben, jedoch wird dort nicht deren Verwendbarkeit als ionische Flüssigkeit erkannt.

Pyridin selbst und Derivate des Pyridin sind dem Fachmann als nucleophile Katalysatoren bekannt [Jerry March, "Advanced Organic Chemistry, 3<sup>rd</sup> Edition, John Wiley & Sons, New York 1985, S. 294, 334, 347]

Es wurde weiterhin gefunden, daß das Hydrochlorid von 2-Ethylpyridin einen Schmelzpunkt von etwa 55 °C aufweist und mit unpolaren organischen Wertprodukten (s.o.) oder Lösemitteln nicht mischbar ist. 2-Ethylpyridin kann also zugleich als Hilfsbase und nucleophiler Katalysator dienen und als flüssiges Hydrochlorid über eine verfahrenstechnisch einfache Flüssig-Flüssig-Phasentrennung von organischen Medien abgetrennt werden.

Ebenso können alle Derivate des Pyridins verwendet werden, deren Salze einen  $E_T(30)$ -Wert von  $> 35$ , bevorzugt von  $>40$ , besonders bevorzugt von  $> 42$  aufweisen und eine Schmelztemperatur haben, bei der im Zuge der Abtrennung des Salzes als flüssige Phase keine signifikante Zersetzung des Wertproduktes auftritt. Die polaren Salze dieser Pyridine bilden mit weniger polaren organischen Medien zwei nicht mischbare Phasen aus.

Die Durchführung der Reaktion ist nicht beschränkt und kann erfindungsgemäß unter Abfangen der freigesetzten oder zugesetzten Säuren, gegebenenfalls unter nucleophiler Katalyse, diskontinuierlich oder kontinuierlich und an Luft oder unter einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden.

Bei temperaturempfindlichen Wertprodukten kann es ausreichend sein, das Salz aus Hilfsbase und Säure als festes Salz während der Reaktion ausfallen zu lassen und erst zur Aufarbeitung aufzuschmelzen. Das Produkt wird dadurch thermisch weniger belastet.

5

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Abtrennung der oben angeführten Hilfsbasen oder Hilfsbasen, die als nucleophile Katalysatoren verwendet werden, aus einem Reaktionsgemisch, indem man das Reaktionsgemisch pro mol Hilfsbase mit  
10 mindestens einem mol Säure versetzt. Dadurch wird die Abtrennung solcher Hilfsbasen als ionische Flüssigkeiten mit Hilfe einer flüssig-flüssig-Trennung möglich.

Aus dem vom Wertprodukt abgetrennten Salz der Hilfsbase kann nach  
15 dem Fachmann bekannter Art und Weise die freie Base wiedergewonnen und in den Prozeß zurückgeführt werden.

Dies kann beispielsweise erfolgen, indem man das Salz der Hilfsbase mit einer starken Base, z.B. NaOH, KOH,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , Kalkmilch,  
20  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , oder  $\text{KHCO}_3$ , gegebenenfalls in einem Lösungsmittel, wie z.B. Wasser, Methanol, Ethanol, n- oder iso-Propanol, n-Butanol, n-Pentanol oder Butanol- oder Pentanol-Isomerengemische oder Aceton, freisetzt. Die so freigesetzte Hilfsbase kann ,  
wenn sie eine eigene Phase ausbildet abgetrennt oder falls sie  
25 mit dem Salz der stärkeren Base bzw. der Lösung des Salzes der stärkeren Base mischbar ist, durch Destillation aus der Mischung abgetrennt werden. Falls erforderlich kann man die freigesetzte Hilfsbase auch vom Salz der stärkeren Base bzw. der Lösung des Salzes der stärkeren Base durch Extraktion mit einem Extraktions-  
30 mittel abtrennen. Extraktionsmittel sind z.B. Lösemittel, Alkohole oder Amine.

Falls erforderlich kann die Hilfsbase mit Wasser oder wäßriger NaCl oder  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung gewaschen und anschließend getrocknet werden, z.B. durch Abtrennung von gegebenenfalls enthaltenem Wasser  
35 mit Hilfe einer Azeotropdestillation mit Benzol, Toluol, Xylol Butanol oder Cyclohexan.

Falls erforderlich, kann die Base vor erneuter Verwendung destil-  
40 liert werden.

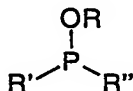
Eine weitere Möglichkeit der Rückführung ist, das Salz der Hilfsbase zu destillieren, wobei das Salz thermisch in seine Ausgangsstoffe, d.h. die freie Base und die abgefangene Säure gespalten  
45 wird. Der leichter siedende Anteil des Salzes wird abdestilliert, während der höhersiedende im Sumpf verbleibt. Die freie Hilfsbase ist dabei entweder der Leicht- oder Hochsieder. Auf diese Weise

## 20

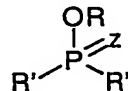
kann z.B. 1-Butylimidazolformiat destillativ in Ameisensäure (Kopfprodukt) und 1-Butylimidazol (Sumpfprodukt) getrennt werden, wie in der EP-A 181 078 beschrieben.

- 5 Bevorzugte mit dem erfindungsgemäßen Verfahren durchführbare Phosphorylierungen sind solche Reaktionen, bei denen Phosphorverbindungen, beispielsweise Phosphine, Phosphinsäureester, Phosphinigsäureester (Phosphinite), Phosphonsäureester, Phosphonsäurehalogenide, Phosphonsäureamide, Phosphonigsäureester (Phosphonite), Phosphonigsäureamide, Phosphonigsäurehalogenide, Phosphorsäureester, Phosphorsäurediesterhalogenide, Phosphorsäurediesteramide, Phosphorsäureesterdihalogenide, Phosphorsäureesterdiamide, Phosphorigsäureester (Phosphite), Phosphorigsäurediesterhalogenide, Phosphorigsäurediesteramide, Phosphorigsäureesterdihalogenide oder Phosphorigsäureesterdiamide gebildet werden und im Reaktionsverlauf eine Säure abgespalten wird, die mit der Hilfsbase ein Salz bildet wie oben beschrieben.

20

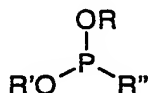


Phosphinigsäureester =  
Phosphinite

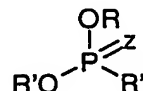


Phosphinsäureester

25

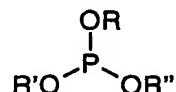


Phosphonigsäureester =  
Phosphonite



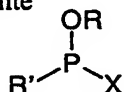
Phosphonsäureester

30

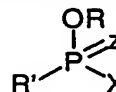


35

Phosphorigsäureester =  
Phosphite



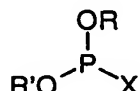
Phosphorsäureester



40

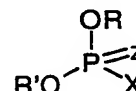
Phosphonigsäureesterhalogenide  
- bzw. amide

Phosphonsäureesterhalogenid  
bzw. -amid



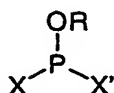
45

Phosphorigsäurediesterhalogenid  
bzw. -amid

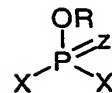


Phosphorsäurediesterhalogenid  
bzw. -amid

5



Phosphorigsäureesterdihalogenid  
bzw. -amid



Phosphorsäureesterdihalogenid  
bzw. -amid

- 10 Darin stehen R, R' und R'' für beliebige Reste, X und X' für Halogen oder Pseudohalogen, wie beispielsweise F, Cl, Br, I, CN, OCN oder SCN oder un-, mono- oder disubstituierte Aminogruppen und Z für Sauerstoff, Schwefel oder ein un- oder monosubstituiertes Stickstoffatom.

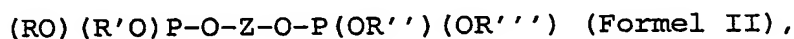
15

Dabei kann es sich um Phosphorverbindungen handeln, die ein oder mehrere, beispielsweise zwei, drei oder vier, bevorzugt zwei oder drei, besonders bevorzugt zwei Phosphoratome aufweisen. In solchen Verbindungen sind die Phosphoratome typischerweise durch ein

20 Brücke verbunden.

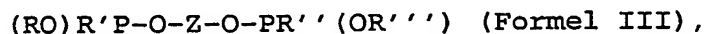
Beispielsweise können solche verbrückten Verbindungen mit zwei Phosphoratomen sein:

## 25 Diphosphite

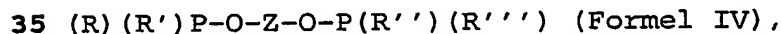


## Diphosphonite

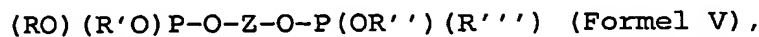
30



## Diphosphinite

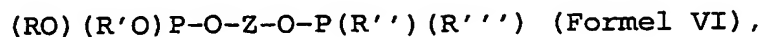


## Phosphit-Phosphonite



40

## Phosphit-Phosphinite



## 45 Phosphonit-Phosphinite

## 22

(R) (R'O) P-O-Z-O-P(R'') (R''') (Formel VII),

Darin können R, R', R'' und R''' beliebige organische Reste und Z eine beliebige bivalente Brücke sein.

5

Dabei kann es sich jeweils und unabhängig voneinander beispielsweise um ein bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende, lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte, aromatische oder aliphatische Reste, wie C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>-Alkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C<sub>2</sub> - C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub> - C<sub>18</sub>-Alkenyl, C<sub>6</sub> - C<sub>12</sub>-Aryl, C<sub>5</sub> - C<sub>12</sub>-Cycloalkyl oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyclus, wo-  
bei die genannten Reste jeweils durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiert sein können, handeln.

Die genannten Verbindungen können jeweils symmetrisch oder unsymmetrisch substituiert sein.

Phosphorverbindungen mit einem Phosphoratom sind beispielsweise solche der Formel (VIII)

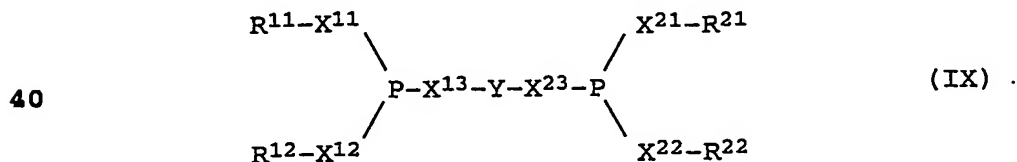
25 
$$P (X^1R^7) (X^2R^8) (X^3R^9) \quad (VIII)$$

mit

X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup> unabhängig voneinander Sauerstoff, Schwefel, NR<sup>10</sup> oder Einzelbindung

R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche organische Reste.

35 Phosphorverbindungen mit zwei Phosphoratomen sind beispielsweise solche der Formel (IX)



mit

45

## 23

X<sup>11</sup>, X<sup>12</sup>, X<sup>13</sup>, X<sup>21</sup>, X<sup>22</sup>, X<sup>23</sup> unabhängig voneinander Sauerstoff, Schwefel, NR<sup>10</sup> oder Einzelbindung

R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche,  
5 einzelne oder verbrückte organische Reste

R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup> unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche,  
einzelne oder verbrückte organische Reste,

## 10 Y Brückengruppe.

Die beschriebenen Phosphorverbindungen sind beispielsweise als Liganden für Katalysatoren für die Hydrocyanierung von Butadien zu einem Gemisch isomerer Pentennitrile geeignet. Neben der Hydrocyanierung von 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen eignen sich die Katalysatoren im Allgemeinen für alle gängigen Hydrocyanierungsverfahren. Dabei sei insbesondere die Hydrocyanierung von nichtaktivierten Olefinen, z. B. von Styrol und 3-Pentennitril, genannt. Weiterhin ist der Einsatz zur Hydrierung, Hydroformylierung, Hydrocarboxylierung, Hydroamidierung, Hydroveresterung und Aldolkondensation denkbar.

Derartige Katalysatoren können einen oder mehrere der Phosphorverbindungen als Liganden aufweisen. Zusätzlich zu den Phosphorverbindungen als Liganden können sie noch wenigstens einen weiteren Liganden, der ausgewählt ist unter Cyanid, Halogeniden, Aminen, Carboxylaten, Acetylaceton, Aryl- oder Alkylsulfonaten, Hydrid, CO, Olefinen, Dienen, Cycloolefinen, Nitrilen, Nhaltigen Heterocyclen, Aromaten und Heteroaromaten, Ethern, PF<sub>3</sub> sowie ein, zwei- und mehrzähligen Phosphin-, Phosphinit-, Phosphonit- und Phosphitliganden aufweisen. Diese weiteren Liganden können ebenfalls ein, zwei- oder mehrzählig sein und an das Metall koordinieren. Geeignete weitere phosphorhaltige Liganden sind z. B. die zuvor als Stand der Technik beschriebenen Phosphin-, Phosphinit- und Phosphitliganden.

Bevorzugt handelt es sich bei dem Metall um eines der VIII. Nebengruppe, besonders bevorzugt um Cobalt-, Rhodium-, Ruthenium-, Palladium- oder Nickelatome in beliebigen Oxidationsstufen. Werden die erfindungsgemäßen Katalysatoren zur Hydrocyanierung eingesetzt, so handelt es sich bei dem Metall der VIII. Nebengruppe insbesondere um Nickel.

Setzt man Nickel ein, so kann dieses in verschiedenen Wertigkeiten, wie 0, +1, +2, +3, vorliegen. Bevorzugt ist hierbei Nickel(0) und Nickel(+2), insbesondere Nickel(0).

## 24

Bei Katalysatoren für Hydroformylierungen werden im Allgemeinen unter Hydroformylierungsbedingungen aus den jeweils eingesetzten Katalysatoren oder Katalysatorvorstufen katalytisch aktive Spezies gebildet.

5

Hierfür wird als Metall vorzugsweise Cobalt, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Platin, Osmium oder Iridium und insbesondere Cobalt, Rhodium und Ruthenium in beliebigen Oxidationsstufen verwendet.

10 Die Herstellung dieser Katalysatorsysteme ist technisch aufwendig und teuer. Dies gilt insbesondere, als daß die Katalysatorsysteme im Laufe ihrer Verwendung allmählich zersetzt werden und somit ausgeschleust und durch neuen Katalysator ersetzt werden müssen.

15 Verfahren zur Herstellung der Phosphorverbindungen und den entsprechenden Katalysatoren sind an sich bekannt, beispielsweise aus US 3,903,120, US 5,523,453, US 5,981,772, US 6,127,567, US 5,693,843, US 5,847,191, WO 01/14392, WO 99/13983 und WO 99/64155.

20

Zur Herstellung der in den Katalysatoren eingesetzten Phosphorverbindungen als Liganden kann man beispielsweise zunächst eine Dihalogenphosphor(III)verbindung mit einem Monoalkohol zu einem Diester umsetzen. Gewünschtenfalls kann diese Verbindung vor der

25 weiteren Umsetzung nach bekannten Verfahren isoliert und/oder gereinigt werden, z. B. durch Destillation. Dieser Diester wird beispielsweise dann mit einem Diol zu den zweizähligen Phosphonitliganden umgesetzt. Für den Fall, dass symmetrische Liganden erhalten werden sollen, können zwei Äquivalente des Diesters in

30 einer einstufigen Reaktion mit einem Äquivalent des Diols umgesetzt werden. Ansonsten wird zunächst ein Äquivalent des Diesters mit einem Äquivalent des Diols umgesetzt und nach Bildung des Monokondensationsproduktes wird ein zweites Diol zugegeben und weiter zu der Phosphorverbindung umgesetzt.

35

Die in der Reaktion freigesetzte Säure kann erfindungsgemäß mit einer der genannten Hilfsbase unter Ausbildung eines flüssigen Salzes abgefangen werden, so daß dies Synthese erheblich vereinfacht werden kann.

40

Organodiphosphonite der Formel III, sowie Katalysatorsysteme, die solche Organodiphosphonite enthalten, sind bekannt, beispielsweise aus WO 99/64155. Zur Herstellung solcher Organodiphosphonite der Formel III beschreibt WO 99/64155 die Umsetzung von

45  $R'PCl_2$  mit einem Mol ROH und die nachfolgende Umsetzung des erhaltenen  $(RO)R'PCl$  mit einem halben Mol, bezogen auf ein Mol  $(RO)R'PCl$ , einer Verbindung HO-Z-OH bei einer Temperatur im Be-



## 25

reich von 40 bis etwa 200°C. Dabei sollte die Abspaltung des Halogenwasserstoffs in ersten Schritt bevorzugt rein thermisch erfolgen. Zudem sollen beide Schritte in Gegenwart einer Base durchgeführt werden können.

5

Erfindungsgemäß werden die im Stand der Technik bekannten Verfahren, wie z.B. das aus der WO 99/64155 bekannte, zur Herstellung der genannten Phosphorverbindungen analog durchgeführt, mit dem Unterschied, daß erfindungsgemäß eine Hilfsbase wie oben be-

- 10 schrieben eingesetzt wird und die freigesetzte Säure aus dem Reaktionsgemisch mittels der Hilfsbase abgetrennt wird, wobei wie oben die Hilfsbase ein Salz mit der Säure bildet, das bei Temperaturen flüssig ist, bei denen die Phosphorverbindung während der Abtrennung des Flüssigsalzes nicht signifikant zersetzt wird und
- 15 das Salz der Hilfsbase mit der Phosphorverbindung oder der Lösung der Phosphorverbindung in einem geeigneten Lösungsmittel zwei nicht mischbare flüssige Phasen ausbildet.

Allgemein können die genannten Phosphorverbindungen beispielsweise wie folgt hergestellt werden:

- Die Edukte werden in der gewünschten Stöchiometrie, gegebenenfalls in einem Lösungsmittel gelöst oder dispergiert, d.h. suspendiert oder emulgiert, miteinander vermischt. Dabei kann es
- 25 sinnvoll sein, die Edukte in eine oder mehrere Zusammensetzungen, d.h. voneinander getrennte Ströme, aufzuteilen, so daß die Reaktion nicht vor der Vermischung stattfindet. Die Hilfsbase, die mit der Säure erfindungsgemäß ein flüssiges Salz bildet, kann einem oder mehreren dieser Ströme beigemischt werden oder ge-
- 30 trennt von den Strömen als gesonderter Strom der Reaktion zugeführt werden. Es ist auch möglich, wenn auch weniger bevorzugt, die Hilfsbase erst nach der Reaktion zur Abtrennung der Säure zuzugeben.

- 35 Die Edukte oder die genannten Zusammensetzungen werden einem Reaktor zugeführt und unter Reaktionsbedingungen miteinander umgesetzt, die zur Reaktion der Edukte zum Produkt führen. Solche Reaktionsbedingungen sind abhängig von den eingesetzten Edukten und den gewünschten Produkten und in dem in dieser Schrift genannten Stand der Technik angegeben.

- Die Reaktion kann kontinuierlich, halbkontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Die Temperatur reicht in der Regel von 40°C bis 200°C, der Druck ist erfindungsgemäß nicht wesentlich und kann
- 45 Unter-, Über oder Normaldruck, beispielsweise von 10 mbar bis 10 bar, bevorzugt 20 mbar bis 5 bar, besonders bevorzugt 50 mbar bis 2 bar und insbesondere 100 mbar bis 1,5 bar betragen. Die

## 26

Verweilzeit des Reaktionsgemischs im Reaktor kann von wenigen Sekunden bis mehreren Stunden betragen und ist von der Reaktions-temperatur und, in der Regel in geringerem Ausmaß, von dem angelegten Druck abhängig.

5

Bevorzugt wird die Verweilzeit bei einer kontinuierlichen Reaktionsführung bei einer für die Reaktion ausreichend hoher Temperatur kurz gewählt, d.h. von wenigen Sekunden bis ca. 2 Stunden, bevorzugt von 1 Sekunde bis 2 Stunden, besonders bevorzugt von 1 Sekunde bis 1 Stunde, ganz besonders bevorzugt von 1 Sekunde bis 30 Minuten, insbesondere von 1 Sekunde bis 15 Minuten und außergewöhnlich bevorzugt von 1 Sekunde bis 5 Minuten.

15 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die Herstellung der Phosphorverbindungen, bevorzugt solcher mit mehreren Phosphoratomen, besonders bevorzugt solcher mit 2 oder 3 und ganz besonders bevorzugt solcher mit 2 Phosphoratomen, aus den jeweiligen Edukten kontinuierlich bei einer Temperatur von 60°C bis 150°C, bevorzugt bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes  
20 des Salzes der verwendeten Hilfsbase mit der freigesetzten Säure bis 130°C, bei einer Verweilzeit unter 1 Stunde, bevorzugt unter 30 Minuten, besonders bevorzugt unter 15 Minuten, ganz besonders bevorzugt von 1 Sekunde bis 5 Minuten, insbesondere von 1 Sekunde bis 1 Minute und außergewöhnlich bevorzugt von 1 bis 30 Sekunden  
25 durchgeführt.

Durch eine derartige Ausführungsform wird der Austausch von Substituenten an den Phosphoratomen zurückgedrängt und es ist so möglich, unter überwiegend kinetischer Kontrolle Verbindungen mit  
30 mehreren Phosphoratomen, wie beispielsweise Verbindungen der Formel (IX), und Phosphorverbindungen mit gemischten Substituenten, beispielsweise Verbindungen der Formel (VIII) mit unterschiedlichen Resten R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und/oder R<sup>9</sup>, herzustellen, ohne daß die Substituenten infolge Equilibrierung am Phosphoratom/an den  
35 Phosphoratomen ausgetauscht werden.

Während der Reaktion ist für eine gute Durchmischung zu sorgen, beispielsweise durch Rühren oder Umpumpen mit statischen Mischern oder Düsen.

40

Als Reaktoren können dem Fachmann an sich bekannte Apparate eingesetzt werden, beispielsweise ein oder mehrere kaskadierte Rühr- oder Rohrreaktoren mit innen- und/oder außenliegenden Heizungen und bevorzugt Reaktionsmischpumpen.

45

## 27

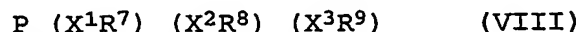
- Der Reaktionsaustrag wird in einen Apparat geführt, in dem sich während der Reaktion entstandene Phasen voneinander trennen können, beispielsweise Phasenscheider oder Mixer-Settler-Apparaturen. In diesem Apparat wird bei einer Temperatur, bei der das
- 5 Salz der Hilfsbase mit der Säure flüssig ist, eine Phasentrennung der Phase, die überwiegend ionische Flüssigkeit enthält, von der Phase, die überwiegend das gewünschte Reaktionsprodukt enthält, durchgeführt. Falls erforderlich kann Lösungsmittel hinzugegeben werden, um eine Phasentrennung zu beschleunigen.
- 10 Aus der Phase, die überwiegend ionische Flüssigkeit enthält, kann die Hilfsbase, wie oben beschrieben, wiedergewonnen werden.
- Aus der Phase, die das gewünschte Reaktionsprodukt enthält, kann
- 15 das Reaktionsprodukt mit an sich bekannten Methoden isoliert und/oder gereinigt werden, beispielsweise durch Destillation, Rektifikation, Extraktion, fraktionierter oder einfacher Kristallisation, Membrantrennverfahren, Chromatographie oder Kombinationen davon.
- 20 Bei dem in der Reaktion verwendeten Lösungsmittel kann es sich um die oben angeführten Lösungsmittel handeln.
- Die in der Reaktion verwendete Hilfsbase wird in der Regel in,
- 25 bezogen auf zu erwartende Menge Säure, stöchiometrischer Menge oder leichtem Überschuß eingesetzt, beispielsweise 100 bis 200 Mol% bezogen auf die zu erwartende Menge Säure, bevorzugt 100 bis 150 und besonders bevorzugt 105 bis 125 Mol%.
- 30 Die Edukte zur Herstellung der gewünschten Phosphorverbindungen sind dem Fachmann an sich bekannt oder leicht erschließbar und sind beispielsweise in dem in dieser Schrift genannten Stand der Technik angegeben, ebenso die stöchiometrischen Verhältnisse, um die Edukte miteinander zur Reaktion zu bringen.
- 35 Die Edukte werden möglichst als Flüssigkeiten oder Schmelzen eingesetzt, gegebenenfalls werden sie dazu in einem Lösungsmittel gelöst oder dispergiert. Selbstverständlich ist es aber auch möglich, die Edukte zumindest teilweise als Feststoffe einzusetzen.
- 40 Werden sie mit einem Lösungsmittel versetzt, so wird das Lösungsmittel in der Regel in einer derartigen Menge eingesetzt, daß das Gemisch flüssig ist, beispielsweise als Lösung oder Dispersion. Typische Konzentrationen der Edukte bezogen auf die Gesamtmenge
- 45 der Lösung oder Dispersion sind 5 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 10 bis

28

90 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 bis 90 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 50 bis 90 Gew.-%.

Verbindungen (VIII) weisen die Formel

5



auf.

- 10 Unter Verbindung (VIII) wird im Sinne der vorliegenden Erfindung eine einzelne Verbindung oder ein Gemisch verschiedener Verbindungen der vorgenannten Formel verstanden.

Erfindungsgemäß sind  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$  unabhängig voneinander Sauerstoff,

- 15 Schwefel,  $NR^{10}$  oder Einzelbindung.

$R^{10}$  steht darin für Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 - 10 Kohlenstoffatomen, bevorzugt für Wasserstoff, Phenyl oder  $C_1$  -  $C_4$ -Alkyl, worunter in dieser Schrift Methyl, Ethyl, *iso*-Propyl,

- 20 *n*-Propyl, *n*-Butyl, *iso*-Butyl, *sek*-Butyl und *tert*-Butyl verstanden wird.

Falls alle der Gruppen  $X^1$ ,  $X^2$  und  $X^3$  für Einzelbindungen stehen, so stellt Verbindung (VIII) ein Phosphin der Formel  $P(R^7 R^8 R^9)$

- 25 mit den für  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^9$  in dieser Beschreibung genannten Bedeutungen dar.

Falls zwei der Gruppen  $X^1$ ,  $X^2$  und  $X^3$  für Einzelbindungen stehen und eine für Sauerstoff, so stellt Verbindung (VIII) ein Phosphi-

- 30 nit der Formel  $P(OR^7)(R^8)(R^9)$  oder  $P(R^7)(OR^8)(R^9)$  oder  $P(R^7)(R^8)(OR^9)$  mit den für  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^9$  in dieser Beschreibung genannten Bedeutungen dar.

Falls eine der Gruppen  $X^1$ ,  $X^2$  und  $X^3$  für eine Einzelbindung steht und zwei für Sauerstoff, so stellt Verbindung (VIII) ein Phospho-

35 nit der Formel  $P(OR^7)(OR^8)(R^9)$  oder  $P(R^7)(OR^8)(OR^9)$  oder  $P(OR^7)(R^8)(OR^9)$  mit den für  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^9$  in dieser Beschreibung genannten Bedeutungen dar.

- 40 In einer bevorzugten Ausführungsform sollten alle der Gruppen  $X^1$ ,  $X^2$  und  $X^3$  für Sauerstoff stehen, so daß Verbindung (VIII) vorteilhaft ein Phosphit der Formel  $P(OR^7)(OR^8)(OR^9)$  mit den für  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^9$  in dieser Beschreibung genannten Bedeutungen darstellt.

- 45 Erfindungsgemäß stehen  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  unabhängig voneinander für gleiche oder unterschiedliche organische Reste.

## 29

Als R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> kommen unabhängig voneinander Alkylreste, vorteilhaft mit 1 bis 10 C-Atomen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Aryl-Gruppen, wie Phenyl, o-Tolyl, m-Tolyl, p-Tolyl, p-Fluor-Phenyl, 1-Naphthyl, 5 2-Naphthyl, oder Hydrocarbyl, vorteilhaft mit 1 bis 20 C-Atomen, wie 1,1'-Biphenol, 1,1'-Binaphthol in Betracht.

Die Gruppen R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> können miteinander direkt, also nicht allein über das zentrale Phosphor-Atom, verbunden sein. Vorzugs- 10 weise sind die Gruppen R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> nicht miteinander direkt verbunden.

In einer bevorzugten Ausführungsform kommen als Gruppen R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, o-Tolyl, 15 m-Tolyl und p-Tolyl in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sollten dabei maximal zwei der Gruppen R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> Phenyl-Gruppen sein.

20 In einer anderen bevorzugten Ausführungsform sollten dabei maximal zwei der Gruppen R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> o-Tolyl-Gruppen sein.

Als besonders bevorzugte Verbindungen (VIII) können solche der Formel

25

$(\text{o-Tolyl-O-})_w (\text{m-Tolyl-O-})_x (\text{p-Tolyl-O-})_y (\text{Phenyl-O-})_z \text{P}$   
mit w, x, y, z eine natürliche Zahl

mit  $w + x + y + z = 3$  und

30

w, z kleiner gleich 2

eingesetzt werden, wie (p-Tolyl-O-)(Phenyl)<sub>2</sub>P, (m-Tolyl-O-)(Phenyl)<sub>2</sub>P, (o-Tolyl-O-)(Phenyl)<sub>2</sub>P, (p-Tolyl-O-)<sub>2</sub>(Phenyl)P, 35 (m-Tolyl-O-)<sub>2</sub>(Phenyl)P, (o-Tolyl-O-)<sub>2</sub>(Phenyl)P, (m-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O-)(Phenyl)P, (o-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O-)(Phenyl)P, (o-Tolyl-O-)(m-Tolyl-O-)(Phenyl)P, (p-Tolyl-O-)<sub>3</sub>P, (m-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O-)<sub>2</sub>P, (o-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O-)<sub>2</sub>P, (m-Tolyl-O-)<sub>2</sub>(p-Tolyl-O-)P, (o-Tolyl-O-)<sub>2</sub>(p-Tolyl-O-)P, (o-Tolyl-O-)(m-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O-)P, 40 (m-Tolyl-O-)<sub>3</sub>P, (o-Tolyl-O-)(m-Tolyl-O-)<sub>2</sub>P (o-Tolyl-O-)<sub>2</sub>(m-Tolyl-O-)P oder Gemische solcher Verbindungen eingesetzt werden.

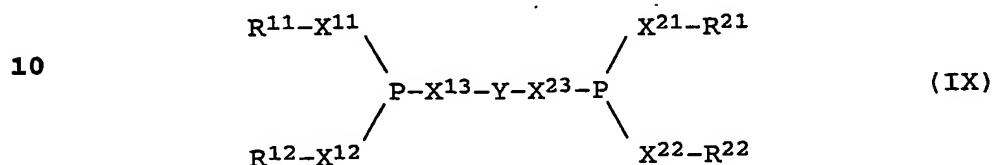
So können beispielsweise Gemische enthaltend (m-Tolyl-O-)<sub>3</sub>P, (m-Tolyl-O-)<sub>2</sub>(p-Tolyl-O-)P, (m-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O-)<sub>2</sub>P und (p-To- 45 lyl-O-)<sub>3</sub>P durch Umsetzung eines Gemisches enthaltend m-Kresol und p-Kresol, insbesondere im Molverhältnis 2:1, wie es bei der

## 30

destillativen Aufarbeitung von Erdöl anfällt, mit einem Phosphor-trihalogenid, wie Phosphortrichlorid, erhalten werden.

Solche Verbindungen (VIII) und deren Herstellung sind an sich be-  
5 kannt.

Verbindungen (IX) weisen die Formel



15 mit

$X^{11}$ ,  $X^{12}$ ,  $X^{13}$ ,  $X^{21}$ ,  $X^{22}$ ,  $X^{23}$  unabhängig voneinander Sauerstoff, Schwefel,  $NR^{10}$  oder Einzelbindung

20  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche, einzelne oder verbrückte organische Reste

$R^{21}$ ,  $R^{22}$  unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche, einzelne oder verbrückte organische Reste,

25

Y Brückengruppe

auf.

30 Unter Verbindung (IX) wird im Sinne der vorliegenden Erfindung eine einzelne Verbindung oder ein Gemisch verschiedener Verbindungen der vorgenannten Formel verstanden.

In einer bevorzugten Ausführungsform können  $X^{11}$ ,  $X^{12}$ ,  $X^{13}$ ,  $X^{21}$ ,  $X^{22}$ ,  
35  $X^{23}$  Sauerstoff darstellen. In einem solchen Fall ist die Brückengruppe Y mit Phosphit-Gruppen verknüpft.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können  $X^{11}$  und  $X^{12}$  Sauerstoff und  $X^{13}$  eine Einzelbindung oder  $X^{11}$  und  $X^{13}$  Sauerstoff  
40 und  $X^{12}$  eine Einzelbindung darstellen, so daß das mit  $X^{11}$ ,  $X^{12}$  und  $X^{13}$  umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphonits ist. In einem solchen Fall können  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  Sauerstoff oder  $X^{21}$  und  $X^{22}$  Sauerstoff und  $X^{23}$  eine Einzelbindung oder  $X^{21}$  und  $X^{23}$  Sauerstoff und  $X^{22}$  eine Einzelbindung oder  $X^{23}$  Sauerstoff und  $X^{21}$  und  
45  $X^{22}$  eine Einzelbindung oder  $X^{21}$  Sauerstoff und  $X^{22}$  und  $X^{23}$  eine Einzelbindung oder  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  eine Einzelbindung darstellen, so daß das mit  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  umgebene Phosphoratom Zentralatom

## 31

eines Phosphits, Phosphonits, Phosphinit oder Phosphins, vorzugsweise eines Phosphonits, sein kann.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können  $X^{13}$  Sauerstoff und  $X^{11}$  und  $X^{12}$  eine Einzelbindung oder  $X^{11}$  Sauerstoff und  $X^{12}$  und  $X^{13}$  eine Einzelbindung darstellen, so daß das mit  $X^{11}$ ,  $X^{12}$  und  $X^{13}$  umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphinit ist. In einem solchen Fall können  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  Sauerstoff oder  $X^{23}$  Sauerstoff und  $X^{21}$  und  $X^{22}$  eine Einzelbindung oder  $X^{21}$  Sauerstoff und  $X^{22}$  und  $X^{23}$  eine Einzelbindung oder  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  eine Einzelbindung darstellen, so daß das mit  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphits, Phosphinit oder Phosphins, vorzugsweise eines Phosphinit, sein kann.

15 In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können  $X^{11}$ ,  $X^{12}$  und  $X^{13}$  eine Einzelbindung darstellen, so daß das mit  $X^{11}$ ,  $X^{12}$  und  $X^{13}$  umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphins ist. In einem solchen Fall können  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  Sauerstoff oder  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  eine Einzelbindung darstellen, so daß das mit  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphits oder Phosphins, vorzugsweise eines Phosphins, sein kann.

Als Brückengruppe Y kommen vorteilhaft substituierte, beispielsweise mit  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, halogeniertem Alkyl, wie Trifluormethyl, Aryl, wie Phenyl, oder unsubstituierte, Arylgruppen in Betracht, vorzugsweise solche mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen im aromatischen System, insbesondere Pyrocatechol, Bis(phenol) oder Bis(naphthol).

30 Die Reste  $R^{11}$  und  $R^{12}$  können unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche organische Reste darstellen. Vorteilhaft kommen als Reste  $R^{11}$  und  $R^{12}$  Arylreste, vorzugsweise solche mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, in Betracht, die unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sein können, insbesondere durch 35  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, halogeniertem Alkyl, wie Trifluormethyl, Aryl, wie Phenyl, oder unsubstituierte Arylgruppen.

Die Reste  $R^{21}$  und  $R^{22}$  können unabhängig voneinander gleiche oder 40 unterschiedliche organische Reste darstellen. Vorteilhaft kommen als Reste  $R^{21}$  und  $R^{22}$  Arylreste, vorzugsweise solche mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, in Betracht, die unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sein können, insbesondere durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, halogeniertem Alkyl, 45 wie Trifluormethyl, Aryl, wie Phenyl, oder unsubstituierte Arylgruppen.

## 32

Die Reste  $R^{11}$  und  $R^{12}$  können einzeln oder verbrückt sein.

Die Reste  $R^{21}$  und  $R^{22}$  können einzeln oder verbrückt sein.

- 5 Die Reste  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{21}$  und  $R^{22}$  können alle einzeln, zwei verbrückt und zwei einzeln oder alle vier verbrückt sein in der beschriebenen Art.

- Auf die folgenden, besonders bevorzugten Ausführungsformen wird  
10 im Rahmen der vorliegenden Offenbarung im genannten Umfang ausdrücklich Bezug genommen:

- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 3,773,809 genannten Verbindungen in Betracht, insbesondere die in  
15 Spalte 2, Zeile 23 bis Spalte 4, Zeile 14 und in den Beispielen beschriebenen.

- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 6,127,567 genannten Verbindungen in Betracht, insbesondere die in  
20 Spalte 2, Zeile 23 bis Spalte 6, Zeile 35, in den Formeln I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII und IX und in den Beispielen 1 bis 29 eingesetzten Verbindungen.

- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US  
25 6,171,996 genannten Verbindungen in Betracht, insbesondere die in Spalte 2, Zeile 25 bis Spalte 6, Zeile 39, in den Formeln I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII und IX und in den Beispielen 1 bis 29 eingesetzten Verbindungen.

- 30 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 6,380,421 genannten Verbindungen in Betracht, insbesondere die in Spalte 2, Zeile 58 bis Spalte 6, Zeile 63, in den Formeln I, II und III und in den Beispielen 1 bis 3 eingesetzten Verbindungen.

- 35 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,488,129 genannten Verbindungen in Betracht, insbesondere die in Spalte 3, Zeile 4 bis Spalte 4, Zeile 33, in der Formel I und in den Beispielen 1 bis 49 eingesetzten Verbindungen.

- 40 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,856,555 genannten Verbindungen in Betracht, insbesondere die in Spalte 2, Zeile 13 bis Spalte 5, Zeile 30, in den Formeln I und II und in den Beispielen 1 bis 4 eingesetzten Verbindungen.

- 45 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 99/46044 genannten Verbindungen in Betracht, besonders die in Seite 3, Zeile 7 bis Seite 8, Zeile 27, und insbesondere die in



## 33

den Formeln Ia bis Ig und in den Beispielen 1 bis 6 eingesetzten Verbindungen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,723,641 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV und V in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,512,696 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI und VII, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 31 eingesetzte Verbindungen, in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,821,378 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV und XV, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 73 eingesetzte Verbindungen, in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,512,695 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V und VI, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 6 eingesetzte Verbindungen, in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,981,772 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII und XIV, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 66 eingesetzte Verbindungen, in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 6,020,516 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX und X, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 33 eingesetzte Verbindungen, in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,959,135 genannten Verbindungen und dort in den Beispielen 1 bis 13 eingesetzte Verbindungen in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,847,191 genannten Verbindungen der Formel I, II und III in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,523,453 genannten Verbindungen, insbesondere die dort in Formel 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 und 21 dargestellten Verbindungen, in Betracht.

## 34

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 01/14392 genannten Verbindungen, vorzugsweise die dort in Formel V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII, XXI, XXII, XXIII dargestellten Verbindungen, in Betracht.

5

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 98/27054 genannten Verbindungen in Betracht.

10 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 99/13983 genannten Verbindungen in Betracht, besonders die auf Seite 5, Zeile 1 bis Seite 11, Zeile 45 und insbesondere die in den Formeln Ia bis Ih und den Beispielen 1 bis 24 genannten Verbindungen.

15 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 99/64155 genannten Verbindungen in Betracht, besonders die auf Seite 4, Zeile 1 bis Seite 12, Zeile 7 und insbesondere die in den Formeln Ia bis Ic und den Beispielen 1 bis 4 genannten Verbindungen.

20

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 10038037 genannten Verbindungen in Betracht.

25 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 10046025 genannten Verbindungen in Betracht.

30 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen DE 10156292.6 und dem Anmeldedatum 19.11.01 genannten Verbindungen in Betracht, insbesondere die im Einreichtext auf Seite 1, Zeilen 6 bis 19 und von Seite 2, Zeile 21 bis Seite 2, Zeile 30 genannten Verbindungen.

35

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen DE 10150281.8 und dem Anmeldedatum 12.10.01 genannten Verbindungen in Betracht, insbesondere die im Einreichtext auf Seite 1, Zeile 36 bis Seite

40 5, Zeile 45 genannten Verbindungen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen DE 10150285.0 und dem Anmeldedatum 12.10.01 genannten Verbindungen in Betracht,

45 insbesondere die im Einreichtext auf Seite 1, Zeile 35 bis Seite 5, Zeile 37 genannten Verbindungen.

## 35

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen DE 10150286.9 und dem Anmeldedatum 12.10.01 genannten Verbindungen in Betracht, insbesondere die im Einreichtext auf Seite 1, Zeile 37 bis Seite 5 6, Zeile 15 genannten Verbindungen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen DE 10148712.6 und dem Anmeldedatum 2.10.01 genannten Verbindungen in Betracht, ins-  
10 besondere die im Einreichtext auf Seite 1, Zeilen 6 bis 29 und Seite 2, Zeile 15 bis Seite 4, Zeile 24 genannten Verbindungen.

Zur Abtrennung von Lewis-Säuren wird erfindungsgemäß ein Komplex aus Hilfsbase und Lewis-Säure gebildet, der wie oben beschrieben  
15 bei den betreffenden Temperaturen flüssig ist und eine mit dem Wertprodukt nicht mischbare Phase ausbildet.

Zur Abtrennung von z.B. Aluminiumtrichlorid ist es bekannt, äquimolare Mengen Phosphorylchlorid ( $\text{POCl}_3$ ) zum Produkt zu geben,  
20 wobei der resultierende  $\text{Cl}_3\text{PO}\cdot\text{AlCl}_3$ -Komplex ausfällt und beispielsweise durch Filtration abgetrennt werden kann (W. T. Dye, J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 2595). Des weiteren ist es aus derselben Schrift bekannt, ein genau bestimmte Menge Wasser zum Produkt hinzuzugeben, um das Hydrat von Aluminiumtrichlorid zu  
25 bilden, das ebenfalls durch eine Filtration von Produkt abgetrennt werden kann.

Nach Gefter, Zh. Obshch. Khim., 1958, 28, 1338, kann  $\text{AlCl}_3$  auch durch Komplexbildung mit Pyridin ausgefällt und so abgetrennt  
30 werden.

Aus DE 32 48 483 ist ein Verfahren zur Abtrennung von  $\text{AlCl}_3$  mit Hilfe von  $\text{NaCl}$  bekannt.

Nachteilig an diesen Verfahren ist, daß diese Komplexe hygroskopisch sind, als feste Komplexe eine fest-flüssig-Trennung erfor-  
35 dern und in dieser oftmals ungünstige Filtrationseigenschaften aufweisen, wie z.B. Klumpenbildung, was eine gegebenenfalls nachfolgende Wäsche erschwert.

40 EP 838 447 beschreibt die Bildung flüssiger Clathrate, die in dem jeweiligen Friedel-Crafts-Produkt unlöslich und z.B. über Phasentrennung abtrennbar sind.

K. R. Seddon, J. Chem. Tech. Biotechnol. 68 (1997) 351 beschreibt  
45 Prinzipien einer Abtrennung von Lewis-Säuren mit Hilfe von Ionischen Flüssigkeiten wie 1-Butylpyridinium chlorid-Aluminium(III) chlorid, 1-Butyl-3-methylimidazolium chlorid-Aluminium(III)

## 36

chlorid. Dabei handelt es sich jedoch um permanent kationische Systeme, die im Gegensatz zu beispielsweise den Hilfsbasen (Ia) bis (Ir) nicht als freie, nichtionische Hilfsbasen eingesetzt werden können.

5

EP-A1 1 142 898 beschreibt Phosphorylierungen zur Herstellung von Biphenylphosphoniten, in denen Phasen von eutektischen Pyridin-Hydrochlorid-/Pyridin-Aluminiumchlorid-Gemischen von produkthaltigen Lösungsmittelphasen abgetrennt werden.

10

Nachteilig ist, daß die flüssige Abtrennung solcher Gemische vom Produkt ohne die Bildung eines Eutektikums nicht möglich ist.

Erfindungsgemäß wird das oben beschriebene Verfahren zur

15 Abtrennung von Lewis-Säuren aus Reaktionsgemischen mittels einer Hilfsbase durchgeführt, in dem die Hilfsbase

b) ein Salz mit der Lewis-Säure bildet, das bei Temperaturen flüssig ist, bei denen das Wertprodukt während der Abtrennung  
20 des Flüssigsalzes nicht signifikant zersetzt wird und

c) das Salz der Hilfsbase mit dem Wertprodukt oder der Lösung des Wertproduktes in einem geeigneten Lösungsmittel zwei nicht mischbare flüssige Phasen ausbildet.

25

Dazu wird in der Regel die Reaktion mit der Lewis-Säure zur Herstellung des Produkts wie üblich durchgeführt und nach Beendigung der Reaktion zur Abtrennung der Lewis-Säure die Hilfsbase zur Reaktionsmischung gegeben. Selbstverständlich kann auch das Reaktionsgemisch zur Hilfsbase gegeben werden. Wichtig ist eine Vermischung des Reaktionsgemisches mit der Hilfsbase, wobei Hilfsbase und Lewis-Säure in der Regel einen Komplex bilden. Pro mol abzutrennender Lewis-Säure im Reaktionsgemisch wird in der Regel mindestens ein mol Hilfsbase verwendet, bevorzugt 1,0 bis 1,5 mol/  
35 mol, besonders bevorzugt 1,0 bis 1,3 mol/mol, ganz besonders bevorzugt 1,0 bis 1,3 und insbesondere 1,0 bis 1,25 mol/mol.

Nach Vermischung von Lewis-Säure und Hilfsbase wird kann sofort weiter aufgearbeitet werden, es kann aber auch noch einige Minuten bis mehrere Stunden weitergerührt werden, bevorzugt 5 bis  
40 120, besonders besonders 10 bis 60 und ganz besonders bevorzugt 15 bis 45 Minuten.

Dabei kann das Reaktionsgemisch vorteilhafterweise bei einer  
45 Temperatur gehalten werden, bei der der Komplex aus Hilfsbase und Lewis-Säure flüssig ist, jedoch noch keine wesentliche Zersetzung

## 37

auftritt, es kann aber auch unterhalb der Schmelztemperatur des Komplexes gehalten werden.

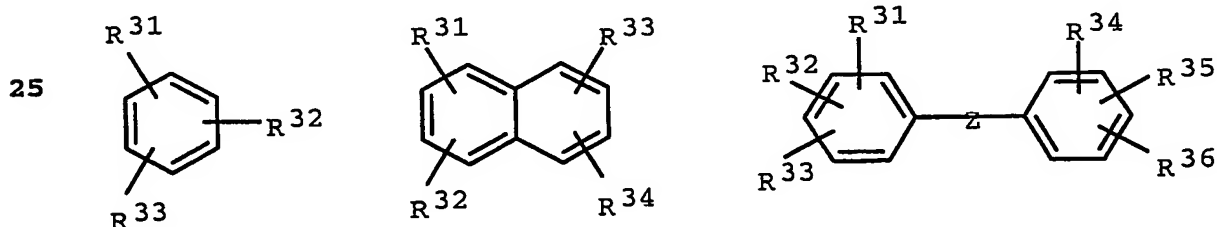
Die Phasentrennung erfolgt unter Bedingungen, wie sie bereits 5 oben beschrieben sind. Bei einem Komplex aus beispielsweise  $\text{AlCl}_3$  und N-Methylimidazol beträgt der Schmelzpunkt ca.  $60^\circ\text{C}$ , so daß die Abtrennung, z.B. durch Phasentrennung, vom Wertprodukt bei relativ niedrigen Temperaturen verfolgen kann.

10 Die erfindungsgemäße Abtrennung kann überall dort eingesetzt werden, wo Lewis-Säuren von einem Wertprodukt abgetrennt werden müssen, bevorzugt bei Friedel-Crafts-Alkylierungen oder -Acylierungen, Phosphorylierungen oder Sulfurierungen von Aromaten und besonders bevorzugt bei Phosphorylierung von Aromaten.

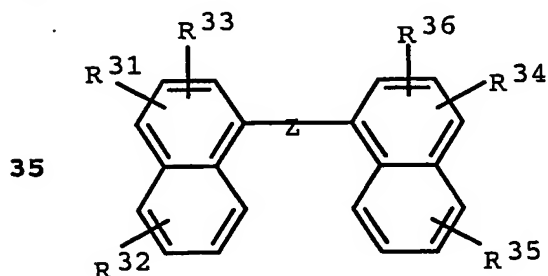
15

Bevorzugte Beispiele von Phosphorylierungen von Aromaten sind die Lewis-Säure-katalysierte Umsetzung von Aromaten mit Phosphorylhalogeniden, beispielsweise  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{POCl}_3$  oder  $\text{PBr}_3$ .

20 Als Aromaten können beispielsweise solche der Formel (X) eingesetzt werden,



30



40 worin

$\text{Z}$  eine Einfachbindung oder beliebige bivalente Brücke und

$\text{R}^{31}$ ,  $\text{R}^{32}$ ,  $\text{R}^{33}$ ,  $\text{R}^{34}$ ,  $\text{R}^{35}$  und  $\text{R}^{36}$  unabhängig voneinander

45

## 38

- Wasserstoff, C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>-Alkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C<sub>2</sub> - C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>-Alkyloxy, C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>-Alkyloxycarbonyl, C<sub>6</sub> - C<sub>12</sub>-Aryl, C<sub>5</sub> - C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyclus oder funktionelle Gruppen bedeuten oder zwei von ihnen gemeinsam einen ungesättigten, gesättigten oder aromatischen und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenen Ring bilden, wobei die genannten Reste jeweils durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiert sein kann.
- 15 Funktionelle Gruppen bedeuten darin beispielsweise Nitro- (-NO<sub>2</sub>), Nitroso- (-NO), Carboxyl- (-COOH), Halogen- (-F, -Cl, -Br, -I), Amino- (-NH<sub>2</sub>, -NH(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl), -N(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)<sub>2</sub>), Carboxamid- (-CONH<sub>2</sub>, -CONH(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl), -CON(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)<sub>2</sub>), Nitril- (-CN),
- 20 Thiol- (-SH) oder Thioetherfunktionen (-S(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)). Bevorzugt sind die Reste R<sup>31</sup>, R<sup>32</sup>, R<sup>33</sup>, R<sup>34</sup>, R<sup>35</sup> und R<sup>36</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyloxycarbonyl oder Halogen. Besonders bevorzugt sind die Reste R<sup>31</sup>, R<sup>32</sup>, R<sup>33</sup>, R<sup>34</sup>, R<sup>35</sup> und R<sup>36</sup>
- 25 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, tert-Butyl, Ethyl, Methoxy, Fluor oder Chlor.

Beispiele für Z sind eine Einfachbindung, Methylen, 1,2-Ethylen, 1,1-Ethylen, 1,1-Propylen, 2,2-Propylen, 1,2-Phylen,

- 30 1,4-Dimethyl-2,3-phenylen, Sauerstoff (-O-), unsubstituierter oder einfach substituierter Stickstoff (-NH- oder -N(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)-) oder Schwefel (-S-).

Bevorzugt ist Z eine Einfachbindung, Sauerstoff oder Methylen.

35

- Besonders bevorzugte Aromaten sind Benzol, Toluol, o-, m- oder p-Xylol, 2,4,6-Trimethylbenzol, Ethylbenzol, 1-Ethyl-3-methylbenzol, 1-Ethyl-4-methylbenzol, iso-Propylbenzol, 1,3-Di-iso-propylbenzol, tert-Butylbenzol, 1,3-Di-tert-Butylbenzol, 1-tert-Butyl-3-methylbenzol, 1-tert-Butyl-3,5-dimethylbenzol, n-Propylbenzol, Styrol, Inden, Fluoren, Dimethylanilin, Fluorbenzol, Chlorbenzol, Brombenzol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Dichlorbenzol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Difluorbenzol, 1,1'-Binaphthyl, 2,2'-Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-1,1'-binaphthyl, besonders 2,2'-Dimethyl-1,1'-binaphthyl,
- 40 2,2'-Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyloxy)-1,1'-binaphthyl, besonders 2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyl, 3,3'-Bis(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyloxycarbonyl)-1,1'-binaphthyl, Biphenyl, 3,3',5,5'-Tetra(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)oxybiphenyl, be-
- 45

## 39

sonders 3,3',5,5'-Tetramethoxybiphenyl, 3,3',5,5'-Tetra(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)biphenyl, besonders 3,3',5,5'-Tetramethylbiphenyl, 3,3'-Dimethoxy-5,5'-dimethyl-biphenyl, Naphthalin, 2-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)-naphthalin, besonders 2-Methyl-naphthalin, 5 2-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyloxy)-naphthalin, besonders 2-Methoxy-naphthalin oder Diphenylmethan.

Ganz besonders bevorzugte Aromaten sind Benzol, Toluol, o-, m- oder p-Xylol, 2,4,6-Trimethylbenzol, iso-Propylbenzol, tert-Bu- 10 tylbenzol, Fluorbenzol, Chlorbenzol, Naphthalin und Binaphthyl.

Beispiele für Wertprodukte, die durch Phosphorylierungen oder Sulfurierungen von Aromaten, Friedel-Crafts-Alkylierungen oder - Acylierungen erhalten werden können sind Ethylbenzol, Aceto- 15 phenon, 4-Methylacetophenon, 4-Methoxyacetophenon, Propiophenon, Benzophenon, Dichlorphenylphosphin, Diphenylchlorphosphin, Tosylchlorid, 1,2-, 1,3- und 1,4-Diethylbenzol, 1,2,3-, 1,2,4- und 1,3,5-Triethylbenzol, Cumol (iso-Propylbenzol), tert-Butylbenzol, 1,3- und 1,4-Methyl-iso-propylbenzol, 9,10-Dihydroanthracen, 20 Indan, Kresol, 2,6-Xylenol, 2-sec-Butylphenol, 4-tert-Butylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Dodecylphenol, Thymol oder 2,6-di-tert-Butyl-4-methylphenol.

Erfindungsgemäß wird die Säure mit einer nichtionischen, d.h. un- 25 geladenen Hilfsbase, abgetrennt. Dazu eignen sich besonders die oben angeführten Hilfsbasen der Formeln (Ia) bis (Ir).

In einer bevorzugten Ausführungsform zur Abtrennung von Lewis-Säuren werden diese ohne überwiegende Anteile von Brönsted-Säuren 30 (Protonensäuren) abgetrennt, d.h. im abgetrennten Salz der Säure mit der Hilfsbase ist das molare Verhältnis von Brönsted-Säuren zu Lewis-Säuren nicht größer als 1:1, bevorzugt nicht größer als 0,75:1, besonders bevorzugt nicht größer als 0,5:1, ganz besonders bevorzugt nicht größer als 0,3:1 und insbesondere nicht grö- 35 ßer als 0,2:1.

In dieser Schrift verwendete ppm- und Prozentangaben beziehen sich, falls nicht anders angegeben, auf Gewichtsprozent und - ppm.

40

Beispiele

Vergleichsbeispiel 1 Herstellung von Diethoxyphenylphosphin (DEOPP)

45

## 40

In einem mit N<sub>2</sub> inertisierten 1000ml-Reaktor mit Impellerrührer wurden 101,4 g Ethanol, 543 g Xylol und 232,7 g Triethylamin vorgelegt und auf 50°C aufgeheizt. In diese Mischung tropfte man innerhalb von 40 Minuten 181,5 g 98,6 %iges Dichlorphenylphosphin, worauf sich eine farblose, gut rührbare Suspension bildete. Durch 5 Kühlen wurde die Reaktionstemperatur auf 50°C gehalten. Nach vollständiger Zugabe des Dichlorphenylphosphins wurde der Ansatz noch 60 Minuten bei 75-80°C nachgerührt und anschließend das ausgefallene Hydrochlorid abgesaugt und mit kaltem Xylol gewaschen. Fil- 10 trat und Waschxylol wurden vereinigt (insges. 859,9 g) und mittels GC mit internem Standard untersucht. Die xylolische Lösung enthielt 11,8 % Diethoxyphenylphosphin, was einer Ausbeute von 51 % entspricht.

15 Vergleichsbeispiel 2 Herstellung von Diethoxyphenylphosphin (DEOPP)

In einem mit N<sub>2</sub> inertisierten 1000ml-Reaktor mit Impellerrührer wurden 90,9 g Ethanol und 382,2 g Tributylamin vorgelegt und auf 20 70°C aufgeheizt. In diese Mischung tropfte man innerhalb von 40 Minuten 162,7 g 98,6 %iges Dichlorphenylphosphin, worauf sich eine farblose Lösung bildete, die in der Wärme flüssig war und nach Abkühlen auf Raumtemperatur zu einem farblosen, kristallinen Feststoff erstarrte. Durch Kühlen wurde die Reaktionstemperatur 25 auf 50°C gehalten. Nach vollständiger Zugabe des Dichlorphenylphosphins wurde der Ansatz noch 60 Minuten bei 75-80°C nachgerührt. Die 625,8 g Reaktionsaustrag enthielten laut GC mit internem Standard 23,7 % Diethoxyphenylphosphin, was einer Ausbeute von 82,7 % entspricht.

30

Beispiel 1: Herstellung von Diethoxyphenylphosphin (DEOPP)

In einem mit N<sub>2</sub> inertisierten 1000ml-Reaktor mit Schrägblattrührer wurden 188,9 g (2,3 mol) 1-Methylimidazol und 101,4 g (2,2 mol) 35 Ethanol vorgelegt. Innerhalb 90 min wurden nun 181,5 g (1,0 mol) 98,6 %iges Dichlorphenylphosphin dosiert. Dabei wurde zunächst eine Erwärmung auf 60 °C zugelassen (Dauer: 6 min) und anschließend durch Kühlen die Temperatur bei der weiteren Zugabe auf 60°C gehalten. Nach Zulaufende war der Ansatz noch flüssig, kristalli- 40 sierte aber in der Nachrührzeit von 45 min aus. Nach Aufheizen auf 80°C war das Reaktionsgemisch wieder restlos flüssig. Nach weiterem einstündigen Rühren wurde der Rührer ausgeschaltet. Es bildeten sich rasch zwei gut getrennte Phasen aus. Nach Phasentrennung bei 80 °C wurden 199,4 g einer klaren, farblosen Ober- 45 phase (DEOPP-Gehalt nach GC: 96,1 %; Gehalt an 1-Methylimidazol 1,7 %) und 266,4 g Unterphase ("ionische Flüssigkeit") erhalten.



## 41

Die Oberphase wurde im Vakuum über eine 40 cm Kolonne mit 5 mm Raschigringen destilliert. Dabei erhielt man 15,8 g eines klaren, farblosen Vorlaufs (GC: 76,9 % DEOPP-Gehalt) und 177,5 g eines farblosen Hauptlaufs (GC: 99,4 % DEOPP). Im Kolben blieben nur 5 4,3 g Sumpf zurück, der nach GC noch 11,1 % DEOPP enthielt. Die DEOPP-Ausbeute nach Destillation betrug 95,9 %.

## Beispiel 2

## 10 Herstellung von Triethylphosphit (TEP)

In einem mit N<sub>2</sub> inertisierten 1000ml-Reaktor mit Schrägblattrührer wurden 425 g 1-Methylimidazol und 228,1 g Ethanol vorgelegt. Innerhalb 190 min wurden nun unter Eiskühlung bei 23-33°C Innentem-  
15 peratur 206 g Phosphortrichlorid zugetropft. Die Reaktion verlief exotherm, so daß gekühlt werden mußte, um diese Temperatur zu halten. Nach etwa der halben Zugabe wurde der Reaktionsansatz trübe, wobei zwei flüssige Phasen erhalten wurden. Die obere bestand laut GC aus 90,0 % Triethylphosphit, die untere aus dem  
20 Hydrochlorid des 1-Methylimidazol. Vor der Phasentrennung wurde auf 78°C aufgeheizt. Es wurden 231,4 g einer farblosen Oberphase und 611,9 g einer klaren Unterphase erhalten. Die Oberphase wurde im Vakuum über eine 30cm Glaskolonne mit einer Sulzer DX Packung destilliert. Es wurden 177 g Triethylphosphit mit einer Reinheit  
25 von 99 % erhalten. Im Vor- und Nachlauf waren weitere 28,3 g Triethylphosphit enthalten. Die Gesamtausbeute betrug 82,4 %.

## Beispiel 3

## 30 Herstellung von Diethoxyphenylphosphin (DEOPP)

In einem 250 ml Glaskolben mit Teflonblattrührer wurden 85,7 g 2-Methylpyridin und 40,5 g Ethanol vorgelegt. Unter Kühlung wurden innerhalb 25 min 71,6 g Dichlorphenylphosphin (98,6 %ig)  
35 zugetropft, so daß die Innentemperatur bei 20-29°C blieb. Während der Zugabe fiel das Hydrochlorid des 2-Methylpyridins aus. Nach vollständiger Zugabe wurde der Ansatz aufgeheizt, wobei das Hydrochlorid ab etwa 70°C zu schmelzen begann. Es bildeten sich zwei klare, scharf getrennte flüssige Phasen aus, wobei 75,5 g  
40 Oberphase und 115,8 g Unterphase erhalten wurden. Die Oberphase enthielt 81,6 % DEOPP, so daß die Ausbeute 77,7 % betrug.

Wurde die Unterphase mit wäßriger Natronlauge neutralisiert, so bildete sich erneut ein Zweiphasensystem aus, wobei die untere  
45 aus einer wäßrigen Kochsalzlösung und die obere aus dem freigesetzten 2-Methylpyridin bestand, das auf diese Weise durch eine

einfache Flüssig-flüssig-Phasentrennung zurückgeführt werden konnte.

#### Beispiel 4

5

#### Herstellung von Ethoxydiphenylphosphin (EODPP)

In einem mit N<sub>2</sub> inertisierten 1000ml-Reaktor mit Schrägblattrührer wurden 141,7 g 1-Methylimidazol und 76,0 g Ethanol vorgelegt, in  
10 das 315,8 g Chlordiphenylphosphin innerhalb 30 min getropft wurden, wobei sich zwei flüssige Phasen ausbildeten. Die Innentemperatur wurde unterhalb von 65°C gehalten. Nach vollständiger Zugabe heizte man auf 75°C auf, rührte 45 min und trennte die Phasen, wobei 194,3 g Unter- und 332,8 g Oberphase erhalten wurden. Die  
15 Oberphase enthielt lt. GC zu 96,6 % das Produkt EODPP. Zur weiteren Aufreinigung wurde die Oberphase im Vakuum über eine Glas-  
kolonne mit Raschigringen destilliert, wobei 292,5 g 99,4 %iges EODPP erhalten wurden. Zusammen mit dem EODPP im Vorlauf betrug die Gesamtausbeute 92,2 %.

20

Die Unterphase, die aus dem flüssigen Hydrochlorid des 1-Methylimidazols bestand, wurde mit 244,1 g 25 %iger Natronlauge versetzt. Um das ausgefallene Kochsalz vollständig zu lösen, wurden weitere 94,3 g Wasser zugegeben, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Nach Zugabe von 450 g n-Propanol fiel erneut Kochsalz aus, das nach weiterer Zugabe von 69,8 g Wasser wieder in Lösung gebracht wurde. Man erhielt zwei flüssige Phasen, wobei die 739,3 g Oberphase 19,99 % Wasser und 16,7 % 1-Methylimidazol enthielt. Das sind 94,9 % der bei der Synthese eingesetzten Menge an  
30 1-Methylimidazol. Die 304,2 g Unterphase enthielt neben dem Kochsalz 70,6 % Wasser und 2,2 % 1-Methylimidazol. Durch erneute Extraktion mit n-Propanol konnte der Gehalt an 1-Methylimidazol in der wässrigen Phase auf 0,4 % gesenkt werden. 1-Methylimidazol konnte nun wiedergewonnen werden, indem das Gemisch aus Propanol  
35 und Wasser aus der Oberphase der ersten Extraktion abdestilliert wurde.

#### Beispiel 5

#### 40 Kontinuierliche Herstellung von Ethoxydiphenylphosphin (EODPP)

In einen mit Stickstoff inertisierten Reaktor mit dreistufigem Schrägblattrührer wurden kontinuierlich bei 80°C folgende Einsatzstoffe zugeführt: 1) Mischung aus 110,7 g Ethanol und 205,8 g  
45 1-Methylimidazol 2) Chlordiphenylphosphin (99,4 %ig). Strom 1) wurde mit 330 ml/h und Strom 2) mit 380 ml/h zugegeben. Beide Zulaufe erfolgten getaucht. Der Reaktor war mit einem Überlauf aus-

## 43

gestattet, aus dem kontinuierlich Reaktionsgemisch ablaufen konnte. Das Reaktorvolumen bis zum Überlauf betrug 710 ml. Die Reaktionstemperatur wurde auf 80°C gehalten. Um das System ins Gleichgewicht zu bringen, wurde der Austrag der ersten 4 h verworfen. Anschließend wurde der Austrag über eine Zeitdauer von 1 h gesammelt und bilanziert. Der Austrag bestand aus zwei flüssigen Phasen. Innerhalb von einer Stunde wurden 497,2 g Ober- und 280,8 g Unterphase gesammelt. Die Oberphase bestand zu 96,8 % aus EODPP. Die Oberphase wurde anschließend im Vakuum über eine mit Raschigringen gefüllte Kolonne destilliert, wobei 438,2 g 99,74 %iges EODPP erhalten wurden. Zusammen mit dem EODPP im Vorlauf betrug die Gesamtausbeute 96,7 %.

## Beispiel 6

15

## Kontinuierliche Herstellung von Ethoxydiphenylphosphin (EODPP)

In einer Reaktionsmischpumpe wurden kontinuierlich folgende Zulaufströme gemischt: 1) Mischung aus 159,2 g 1-Methylimidazol und 85,4 g Ethanol 2) 372,8 g Chlordiphenylphosphin (99,1 %ig). Vom Strom 1) wurden 1257 g/h zugegeben, vom Strom 2) 1928 g/h. Das Volumen der Mischkammer betrug 3,3 ml. Der Kopf der Reaktionsmischpumpe wurde auf 120°C thermostatisiert. Das System wurde 5 min ins Gleichgewicht gebracht. Anschließend wurde der Austrag über 11 min gesammelt, um zu bilanzieren. Während der Bilanzfahrt wurde die Menge an Einsatzstoffen durch Wiegen der Vorlagen bestimmt. Es wurden 372,8 g Chlordiphenylphosphin zugegeben. Der Austrag bestand aus zwei flüssigen Phasen. In den 11 min wurden 392,2 g Ober- und 218,3 g Unterphase gesammelt. Die Oberphase bestand zu 96,5 % aus EODPP, so daß die gaschromatographisch bestimmte Ausbeute 98,2 % betrug. Die Verweilzeit der Reaktanden in der Mischkammer betrug 4 s. Dadurch ergab sich eine Raum-Zeit-Ausbeute von  $0,69 \cdot 10^6 \text{ kgm}^{-3}\text{h}^{-1}$ .

## 35 Beispiel 7

## Kontinuierliche Herstellung von Ethoxydiphenylphosphin (EODPP)

In einer Reaktionsmischpumpe wurden kontinuierlich folgende Zulaufströme gemischt: 1) Mischung aus 156,7 g 1-Methylimidazol und 84,1 g Ethanol 2) 370,0 g Chlordiphenylphosphin (99,1 %ig). Vom Strom 1) wurden 167,5 g/h zugegeben, vom Strom 2) 257,4 g/h. Das Volumen der Mischkammer betrug 3,3 ml. Der Kopf der Reaktionsmischpumpe wurde auf 80°C thermostatisiert. Das System wurde 60 min ins Gleichgewicht gebracht. Anschließend wurde der Austrag über 87 min gesammelt, um zu bilanzieren. Während der Bilanzfahrt wurde die Menge an Einsatzstoffen durch Wiegen der Vorlagen be-

## 44

stimmt. Es wurden 370,0 g Chlordiphenylphosphin zugegeben. Der Austrag bestand aus zwei flüssigen Phasen. In den 87 min wurden 389,3 g Ober- und 219,2 g Unterphase gesammelt. Die Oberphase bestand zu 96,8 % aus EODPP, so daß die gaschromatographisch bestimmte Ausbeute 98,5 % betrug. Die Verweilzeit der Reaktanden in der Mischkammer betrug 30 s.

## Beispiel 8

## 10 Kontinuierliche Herstellung von Diethoxyphenylphosphin (DEOPP)

In einer Reaktionsmischpumpe wurden kontinuierlich folgende Zulaufströme gemischt: 1) Mischung aus 237,1 g 1-Methylimidazol und 127,2 g Ethanol 2) 225,8 g Dichlorphenylphosphin. Vom Strom 1) wurden 385,6 g/h zugegeben, vom Strom 2) 239,0 g/h. Das Volumen der Mischkammer betrug 3,3 ml. Der Kopf der Reaktionsmischpumpe wurde auf 80°C thermostatisiert. Das System wurde 30 min ins Gleichgewicht gebracht. Anschließend wurde der Austrag über 58 min gesammelt, um zu bilanzieren. Während der Bilanzfahrt wurde die Menge an Einsatzstoffen durch Wiegen der Vorlagen bestimmt. Es wurden 225,8 g Dichlorphenylphosphin zugegeben. Der Austrag bestand aus zwei flüssigen Phasen. In den 58 min wurden 249,0 g Ober- und 335,6 g Unterphase gesammelt. Die Oberphase bestand zu 95,4 % aus DEOPP, so daß die gaschromatographisch bestimmte Ausbeute 95,5 % betrug. Die Verweilzeit der Reaktanden in der Mischkammer betrug 20 s.

## Beispiel 9

## 30 Kontinuierliche Herstellung von Diethoxyphenylphosphin (DEOPP)

In einer Reaktionsmischpumpe wurden kontinuierlich folgende Zulaufströme gemischt: 1) Mischung aus 212,0 g 1-Methylimidazol und 113,7 g Ethanol 2) 201,7 g Dichlorphenylphosphin 3) rückgeführte Oberphase des Reaktionsaustrages. Vom Strom 1) wurden 1543,5 g/h zugegeben, vom Strom 2) 955,9 g/h, vom Strom 3) 2377 ml/h. Das Volumen der Mischkammer betrug 3,3 ml. Der Kopf der Reaktionsmischpumpe wurde auf 80°C thermostatisiert. Das System wurde 5 min ins Gleichgewicht gebracht. Anschließend wurde der Austrag über 12 min gesammelt, um zu bilanzieren. Während der Bilanzfahrt wurde die Menge an Einsatzstoffen durch Wiegen der Vorlagen bestimmt. Es wurden 201,7 g Dichlorphenylphosphin zugegeben. Der Austrag bestand aus zwei flüssigen Phasen, die in einem kontinuierlich betriebenen Phasenscheider getrennt wurden. Ein Teil der Oberphase wurde in den Prozeß zurückgeführt. In 12 min Bilanzfahrt wurden 227,0 g Ober- und 300,6 g Unterphase gesammelt. Die Oberphase bestand zu 95,2 % aus DEOPP, so daß die Ausbeute

## 45

97,2 % betrug. Die Verweilzeit der Reaktanden in der Mischkammer betrug 2,5 s. Dadurch ergibt sich eine Raum-Zeit-Ausbeute von  $0,36 \cdot 10^6 \text{ kgm}^{-3}\text{h}^{-1}$ .

## 5 Beispiel 10

## Regenerierung von 1-Methylimidazol Hydrochlorid

Analog zu Beispiel 1 wurden aus 181,5 g Dichlorphenylphosphin, 10 101,4 g Ethanol und 189 g 1-Methylimidazol DEOPP hergestellt, wobei 202,2 g Oberphase mit einem DEOPP-Gehalt von 93,9 % und 265,5 g Unterphase anfallen. Die Oberphase enthält zudem noch 3,7 g 1-Methylimidazol. Die Unterphase wurde mit 169,6 g Paraffinöl gemischt. In diese Mischung wurde nun 168 g 50 %ige Natronlauge 15 tropft, wobei eine gut rührbare Suspension erhalten wurde. Nach der Zugabe von 12,9 g Xylol und 78,4 g rückgeführten Xylols aus einem vorherigen Versuch, das noch 3,8 g 1-Methylimidazol enthielt, wurde mit Hilfe von Xylol bei Wasser ausgekreist. Insgesamt wurden 132,7 g Wasser ausgekreist. Wenn kein Wasser mehr ab- 20 geschieden wurde, destillierte man bei 30-85 mbar und 57 - 90°C Kopftemperatur das Xylol aus dem Reaktionsgemisch über eine 30 cm Füllkörperperkolonne, wobei 88,4 g Destillat erhalten wurden, das 21,8 g 1-Methylimidazol enthielt. Das Destillat wurde im nächsten Versuch als rückgeführtes Xylol wieder eingesetzt, so daß darin 25 enthaltenes 1-Methylimidazol immer wieder in den Prozeß zurückgeführt wurde. Nach der Xyloldestillation wurde bei 30 mbar und 90°C Kopftemperatur das 1-Methylimidazol abdestilliert. Es wurden 164,0 g 1-Methylimidazol wiedergewonnen, das einen Gehalt von 99,7 % aufweist. Der Wassergehalt des destillierten 1-Methylimi- 30 dazols betrug 0,06 %.

Der Destillationssumpf wurde nun mit 350 g Wasser versetzt, um das im Weißöl suspendierte Kochsalz zu lösen. Es bildeten sich zwei Phasen aus. Die 475,7 g Unterphase enthielten das Kochsalz 35 und 0,3 % (1,4 g) 1-Methylimidazol. Die 161,1 g Oberphase bestanden aus dem Weißöl, das als inertes Suspendierhilfsmittel ebenfalls wieder in den Prozeß zurückgeführt wurde. Von den insgesamt eingesetzten 192,8 g 1-Methylimidazol (189,0 g frisch und 3,8 g im rückgeführten Xylol) wurden 164,0 g als Reinstoff wiedergewon- 40 nen. Weitere 21,8 g befanden sich im abdestillierten Xylol, das in den Prozeß zurückgeführt wurde und damit erhalten bleibt. Insgesamt konnten somit 185,8 g (96 %) des 1-Methylimidazols zurückgeführt werden.

## Beispiel 11

51 g Essigsäure wurden in 120,8 g Cyclohexan gelöst. Um die Säure wieder zu entfernen, wurden nun 69,80 g 1-Methylimidazol in die Lösung gegeben, worauf sich ein Zweiphasengemisch, bestehend aus 119,4 g Oberphase (Cyclohexan) und 122,5 g Unterphase (Ionische Flüssigkeit = 1-Methylimidazoliumacetat) bildete. Während der Zugabe von 1-Methylimidazol stieg die Temperatur aufgrund der Salz-  
bildung bis auf 40°C an. Durch Kühlen mit einem Eisbad wurde die Temperatur bei der weiteren Zugabe auf 40°C gehalten. Nach Abkühlen konnte die Essigsäure nahezu vollständig in Form der gebildeten Ionischen Flüssigkeit, die mit Cyclohexan nicht mischbar ist, von dem Lösemittel über eine Flüssig-Flüssig-Phasentrennung abgetrennt werden.

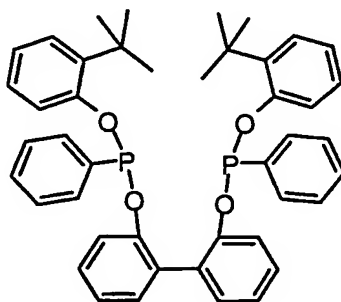
15

## Beispiel 12

Kontinuierliche Herstellung des folgenden Chelatphosphonits:

20

25



30 In einer Reaktionsmischpumpe wurden kontinuierlich folgende Zulaufströme gemischt:

1) Zusammensetzung: Mischung aus 11,9 g 1-Methylimidazol, 11,8 g o-Biphenol und 35,1 g Toluol und

35

2) Zusammensetzung: Mischung aus 38,4 g (2-tert-butylphenoxy)-chlorphenylphosphin und 153,5 g Toluol.

Vom Strom 1) wurden 681 ml/h, vom Strom 2) 2373 ml/h dosiert. Das Volumen der Mischkammer betrug 3,3 ml. Der Kopf der Reaktionsmischpumpe wurde auf 120°C thermostatisiert. Das System wurde 3 min ins Gleichgewicht gebracht. Anschließend wurde der Austrag über 7 min gesammelt, um zu bilanzieren. Die Temperatur des Reaktionsmediums am Ausgang der Reaktionsmischpumpe betrug 100°C. Der  
Austrag bestand aus zwei flüssigen Phasen, die in einem Gefäß gesammelt und anschließend getrennt wurden. In 7 min Bilanzfahrt wurden 233,9 g Ober- und 14,0 g Unterphase gesammelt. Die Ober-

## 47

phase war eine toluolische Lösung der Reaktionsprodukte, die Unterphase war das Hydrochlorid von 1-Methylimidazol, das oberhalb von 75°C als ionische Flüssigkeit anfiel. Die Selektivität des erwünschten Chelatphosphonits gegenüber den unerwünschten monodentaten Phosphoniten wurde mit Hilfe von  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren ermittelt. Sie betrug 93,8 % zugunsten des Chelatphosphonits. Der Umsatz war vollständig.

## Beispiel 13

10

Die Synthese des Chelatphosphonits aus Beispiel 12 wurde durchgeführt wie unter Beispiel 12 beschrieben. Es wurden verschiedene Parameter variiert. Der Kopf der Reaktionsmischpumpe wurde so thermostatisiert, daß die in der Tabelle angegebenen Endtempera-

turen des Reaktionsgemisches am Ausgang der Pumpe erhalten werden konnten. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefaßt.

20	Zusammen- setzung Strom 1	Zusammen- setzung Strom 2	Zulauf Strom 1	Zulauf Strom 2	Temperatur Reaktor- ausgang	Selektivität Chelatphospho- nit in Bezug auf monodentate Phosphonite
25	33,3 g MIA 32,8 g BP 98,0 g Tol	106,0 g TBCP 45,4 g Tol	1603 ml/h	1367 ml/h	105,5°C	96,6 %
30	37,3 g MIA 36,7 g BP 109,7 g Tol	118,7 g TBCP 50,9 g Tol	1603 ml/h	1367 ml/h	90,5°C	97,3 %
35	41,3 g MIA 40,7 g BP 121,6 g Tol	130,9 g TBCP 56,1 g Tol	1603 ml/h	1367 ml/h	76,8°C	98,6 %
40						

45

48

	Zusammen- setzung Strom 1	Zusammen- setzung Strom 2	Zulauf Strom 1	Zulauf Strom 2	Temperatur Reaktor- ausgang	Selektivität Chelatphospho- nit in Bezug auf monodentate Phosphonite
5	41,3 g MIA	130,9 g TBCP	1603 ml/h	1367 ml/h	76,8 °C	98,6 %
10	40,7 g BP 121,6 g Tol	56,1 g Tol				
15	21,2 g MIA 20,9 g BP 62,5 g Tol	71,2 g TBCP 30,5 g Tol	1270 ml/h	1156 ml/h	76,3 °C	99,3 %

MIA = 1-Methylimidazol

BP = o-Biphenol

Tol = Toluol

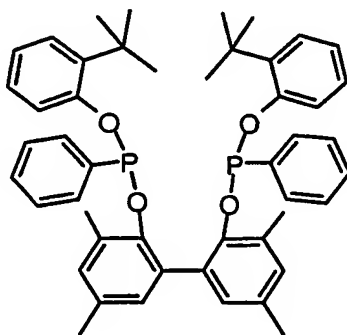
20 TBCP = (2-tert-butylphenoxy)-chlorphenylphosphin

Der Umsatz war bei allen Varianten vollständig.

25 Beispiel 14

Kontinuierliche Herstellung des folgenden Chelatphosphonits:

30



35

40 In einer Reaktionsmischpumpe wurden kontinuierlich folgende Zu-  
laufströme gemischt:

- 1) Zusammensetzung: Mischung aus 28,0 g 1-Methylimidazol, 36,1 g  
2,2',4,4'-Tetramethyl-o-Biphenol und 116,4 g Toluol und

45



49

- 2) Zusammensetzung: Mischung aus 88,4 g (2-tert-butylphenoxy)-chlorphenylphosphin und 37,9 g Toluol.

Vom Strom 1) wurden 1817 ml/h, vom Strom 2) 1153 ml/h dosiert.

- 5 Das Volumen der Mischkammer betrug 3,3 ml. Das System wurde 2 min ins Gleichgewicht gebracht. Anschließend wurde der Austrag über 5 min gesammelt, um zu bilanzieren. Die Temperatur des Reaktionsmediums am Ausgang der Reaktionsmischpumpe betrug 76,3°C. Der Austrag bestand aus zwei flüssigen Phasen, die in einem Gefäß gesamt  
10 melt und anschließend getrennt wurden. In 5 min Bilanzfahrt wurden 264,3 g Ober- und 40,1 g Unterphase gesammelt. Die Oberphase war eine toluolische Lösung der Reaktionsprodukte, die Unterphase war das Hydrochlorid von 1-Methylimidazol, das oberhalb von 75°C als ionische Flüssigkeit anfiel. Die Selektivität des erwünschten  
15 Chelatphosphonits gegenüber den unerwünschten monodentaten Phosphoniten wurde mit Hilfe von <sup>31</sup>P-NMR-Spektren ermittelt. Sie betrug 95,6 % zugunsten des Chelatphosphonits. Der Umsatz war vollständig. Die Unterphase (ionische Flüssigkeit) enthielt nur ca. 300 ppm an phosphorhaltigen Nebenkompenten.

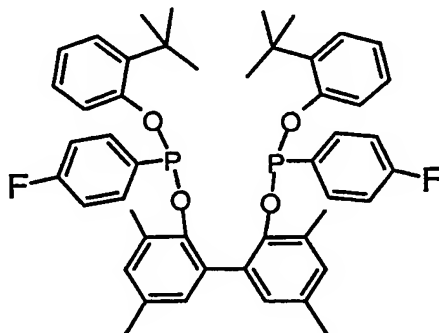
20

Beispiel 15

Kontinuierliche Herstellung des folgenden Chelatphosphonits:

25

30



35

In einer Reaktionsmischpumpe wurden kontinuierlich folgende Zulaufströme gemischt:

- 40 1) Zusammensetzung: Mischung aus 188,9 g 1-Methylimidazol, 249,1 g 2,2',4,4'-Tetramethyl-o-Biphenol und 807,4 g Toluol und
- 2) Zusammensetzung: Mischung aus 664,7 g (2-tert-butylphenoxy)-p-fluorphenyl-chlorphosphin und 284,9 g Toluol.
- 45

## 50

Vom Strom 1) wurden 1781 ml/h, vom Strom 2) 1189 ml/h dosiert. Das Volumen der Mischkammer betrug 3,3 ml. Das System wurde 2 min ins Gleichgewicht gebracht. Anschließend wurde der Austrag über 275 min gesammelt, um zu bilanzieren. Die Temperatur des Reaktionsmediums am Ausgang der Reaktionsmischpumpe betrug 69,8°C. Der Austrag bestand aus zwei flüssigen Phasen, die in einem Gefäß gesammelt und anschließend getrennt wurden. In 275 min Bilanzfahrt wurden 799,6 g Ober- und 98,9 g Unterphase gesammelt. Die Oberphase war eine toluolische Lösung der Reaktionsprodukte, die Unterphase war das Hydrochlorid von 1-Methylimidazol, das oberhalb von 75°C als ionische Flüssigkeit anfiel. Die Ausbeute an isoliertem Wertprodukt betrug 302,9 g (93,4 % d.Th).

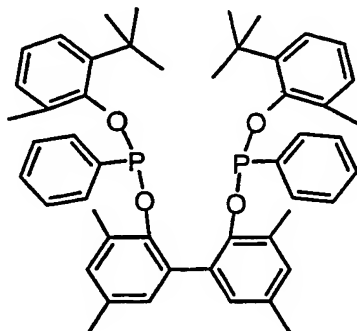
## Beispiel 16

15

Kontinuierliche Herstellung des folgenden Chelatphosphonits:

20

25



In einer Reaktionsmischpumpe wurden kontinuierlich folgende Zu-  
laufströme gemischt:

- 1) Mischung aus 188,9 g 1-Methylimidazol, 249,1 g 2,2',4,4'-Tetramethyl-o-Biphenol und 807,4 g Toluol und
- 2) Zusammensetzung: Mischung aus 696,1 g (2-tert-Butyl-6-methylphenoxy)-chlorphenylphosphin und 298,3 g Toluol.

Vom Strom 1) wurden 1730 ml/h, vom Strom 2) 1238 ml/h dosiert. Das Volumen der Mischkammer betrug 3,3 ml. Das System wurde 2 min ins Gleichgewicht gebracht. Anschließend wurde der Austrag über 275 min gesammelt, um zu bilanzieren. Die Temperatur des Reaktionsmediums am Ausgang der Reaktionsmischpumpe betrug 69,5°C. Der Austrag bestand aus zwei flüssigen Phasen, die in einem Gefäß gesammelt und anschließend getrennt wurden. In 275 min Bilanzfahrt wurden 798,1 g Ober- und 93,3 g Unterphase gesammelt. Die Oberphase war eine toluolische Lösung der Reaktionsprodukte, die Unterphase war das Hydrochlorid von 1-Methylimidazol, das oberhalb

51

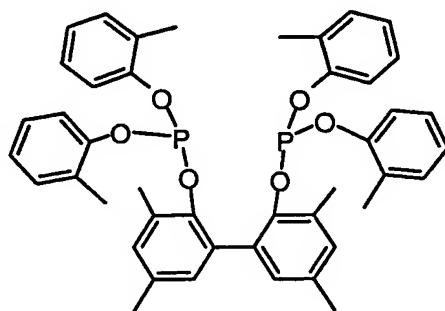
von 75°C als ionische Flüssigkeit anfiel. Die Ausbeute an isoliertem Wertprodukt betrug 298,3 g (95,2 % d.Th).

## Beispiel 17

5

Kontinuierliche Herstellung des folgenden Chelatphosphits:

10



15

In einer Reaktionsmischpumpe wurden kontinuierlich folgende Zulaufströme gemischt:

20

- 1) Mischung aus 188,9 g 1-Methylimidazol, 249,1 g 2,2',4,4'-Tetramethyl-o-Biphenol und 807,4 g Toluol und
- 2) Zusammensetzung: Mischung aus 660,5 g (Di-o-kresyl)-chlorphosphin und 283,1 g Toluol.

25

Vom Strom 1) wurden 1793 ml/h, vom Strom 2) 1176 ml/h dosiert.

Das Volumen der Mischkammer betrug 3,3 ml. Das System wurde 2 min ins Gleichgewicht gebracht. Anschließend wurde der Austrag über

30

160 min gesammelt, um zu bilanzieren. Die Temperatur des Reaktionsmediums am Ausgang der Reaktionsmischpumpe betrug 70,1°C. Der

Austrag bestand aus zwei flüssigen Phasen, die in einem Gefäß gesammelt und anschließend getrennt wurden. In 160 min Bilanzfahrt wurden 470,8 g Ober- und 60,8 g Unterphase gesammelt. Die Ober-

35

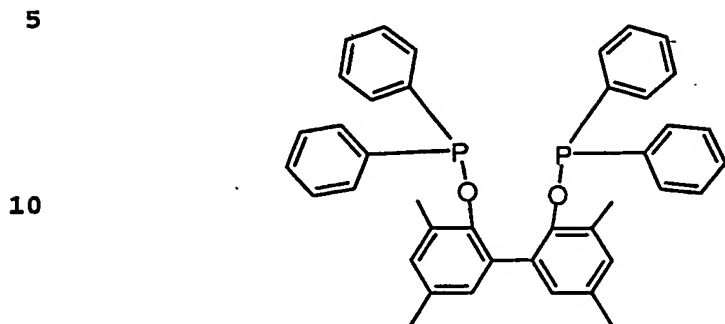
phase war eine toluolische Lösung der Reaktionsprodukte, die Unterphase war das Hydrochlorid von 1-Methylimidazol, das oberhalb von 75°C als ionische Flüssigkeit anfiel. Die Ausbeute an isoliertem Wertprodukt betrug 166,6 g (93,0 % d.Th).

40

45

## Beispiel 18

Kontinuierliche Herstellung des folgenden Chelatphosphinitis:

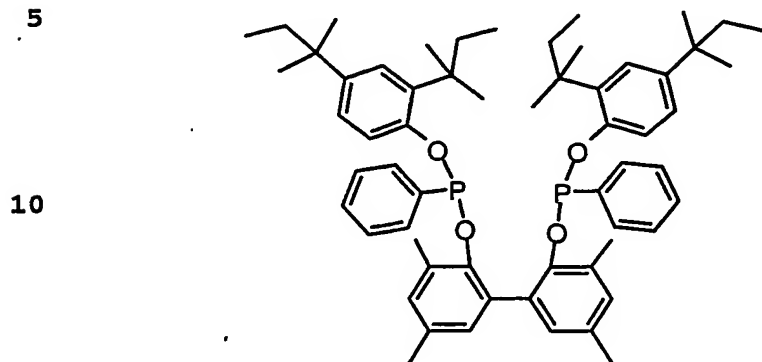


In einer Reaktionsmischpumpe wurden kontinuierlich folgende Zu-  
laufströme gemischt:

- 1) Mischung aus 188,9 g 1-Methylimidazol, 249,1 g 2,2',4,4'-Te-  
tramethyl-o-Biphenol und 807,4 g Toluol und
- 2) Zusammensetzung: Mischung aus 445,8 g Diphenylchlorphosphin  
und 191,1 g Toluol.
- Vom Strom 1) wurden 1991 ml/h, vom Strom 2) 906 ml/h dosiert. Das  
Volumen der Mischkammer betrug 3,3 ml. Das System wurde 2 min ins  
Gleichgewicht gebracht. Anschließend wurde der Austrag über 218  
min gesammelt, um zu bilanzieren. Die Temperatur des Reaktionsme-  
diums am Ausgang der Reaktionsmischpumpe betrug 70,1°C. Der Aus-  
trag bestand aus zwei flüssigen Phasen, die in einem Gefäß gesam-  
melt und anschließend getrennt wurden. In 218 min Bilanzfahrt  
wurden 641,8 g Ober- und 93 g Unterphase gesammelt. Die Oberphase  
war eine toluolische Lösung der Reaktionsprodukte, die Unterphase  
war das Hydrochlorid von 1-Methylimidazol, das oberhalb von 75°C  
als ionische Flüssigkeit anfiel. Die Ausbeute an isoliertem Wert-  
produkt betrug 152,3 g (67,4 % d.Th).

## Beispiel 19

Kontinuierliche Herstellung des folgenden Chelatphosphonits:



In einer Reaktionsmischpumpe wurden kontinuierlich folgende Zu-  
laufströme gemischt:

1) Mischung aus 188,9 g 1-Methylimidazol, 249,1 g 2,2',4,4'-Te-  
tramethyl-o-Biphenol und 807,4 g Toluol und

2) Zusammensetzung: Mischung aus 828,1 g (2,4-Di-isoamylphe-  
noxy)-chlorphenylphosphin und 354,9 g Toluol.

Vom Strom 1) wurden 1532 ml/h, vom Strom 2) 1395 ml/h dosiert.

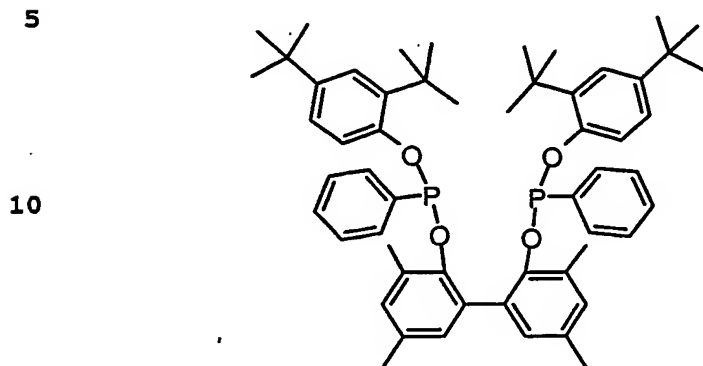
Das Volumen der Mischkammer betrug 3,3 ml. Das System wurde 2 min  
ins Gleichgewicht gebracht. Anschließend wurde der Austrag über  
275 min gesammelt, um zu bilanzieren. Die Temperatur des Reakti-  
onsmediums am Ausgang der Reaktionsmischpumpe betrug 69°C. Der

Austrag bestand aus zwei flüssigen Phasen, die in einem Gefäß ge-  
sammelt und anschließend getrennt wurden. In 275 min Bilanzfahrt  
wurden 787,9 g Ober- und 85,3 g Unterphase gesammelt. Die Ober-  
phase war eine toluolische Lösung der Reaktionsprodukte, die Un-  
terphase war das Hydrochlorid von 1-Methylimidazol, das oberhalb

von 75°C als ionische Flüssigkeit anfiel. Die Ausbeute an isolier-  
tem Wertprodukt betrug 304 g (89,6 % d.Th).

## Beispiel 20

Kontinuierliche Herstellung des folgenden Chelatphosphonits:



In einer Reaktionsmischpumpe wurden kontinuierlich folgende Zulaufströme gemischt:

1) Mischung aus 188,9 g 1-Methylimidazol, 249,1 g 2,2',4,4'-Tetramethyl-o-Biphenol und 807,4 g Toluol und

2) Zusammensetzung: Mischung aus 738,3 g (2,4-Di-tert-butylphenoxy)-chlorphenylphosphin und 316,4 g Toluol.

Vom Strom 1) wurden 1664 ml/h, vom Strom 2) 1308 ml/h dosiert.

Das Volumen der Mischkammer betrug 3,3 ml. Das System wurde 2 min ins Gleichgewicht gebracht. Anschließend wurde der Austrag über 233 min gesammelt, um zu bilanzieren. Die Temperatur des Reaktionsmediums am Ausgang der Reaktionsmischpumpe betrug 75,8°C. Der

Austrag bestand aus zwei flüssigen Phasen, die in einem Gefäß gesammelt und anschließend getrennt wurden. In 233 min Bilanzfahrt wurden 663,9 g Ober- und 79,8 g Unterphase gesammelt. Die Oberphase war eine toluolische Lösung der Reaktionsprodukte, die Unterphase war das Hydrochlorid von 1-Methylimidazol, das oberhalb

von 75°C als ionische Flüssigkeit anfiel. Die Ausbeute an isoliertem Wertprodukt betrug 267 g (94,7 % d.Th).

## Beispiel 21

In einem 1l-Kolben mit thermostatiertem Doppelmantel; mechanischer Rührung, Thermometer und Rückflußkühler wurden unter Argonatmosphäre ein Gemisch aus 1,7 mol  $\text{PCl}_3$  und 0,6 mol  $\text{AlCl}_3$  (98% Reinheit) bei 73 °C vorgelegt. Anschließend wurden innerhalb von 30 min 0,4 mol Fluorbenzol hinzugegeben, wobei ein leichter Ar-

gonstrom durch den Reaktionskolben geleitet wurde. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Std gerührt, auf 60 °C abgekühlt und 0,62 mol N-Methylimidazol innerhalb von 45 min langsam zugegeben. Die Reak-

## 55

tion war exotherm und es entstanden Nebel. Anschließend wurde noch 30 min bei 60 °C weitergerührt. Bei Abstellen der Rührung trennten sich 2 Phasen. Die untere Phase wurde abgetrennt und die obere Phase bei 60 °C zweimal mit je 80 ml  $\text{PCl}_3$  extrahiert.

- 5 Die Unterphase und die vereinigten  $\text{PCl}_3$ -Extrakte wurden destilliert, wobei man 55 g p-Fluorphenyl-dichlorphosphin in einer Ausbeute von 70 % d. Th. und einer Reinheit von 96 % (bestimmt per  $^{31}\text{P}$ -NMR) erhielt.

## 10 Beispiele 22 - 27

Es wurde verfahren wie in Beispiel 21 beschrieben, jedoch wurden die in der Tabelle angegebenen Verhältnisse an Fluorbenzol,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{PCl}_3$  und N-Methylimidazol verwendete.

15

Bsp.	Molverhältnis $\text{AlCl}_3$ : Fluorbenzol	Molverhältnis N-Methylimidazol: $\text{AlCl}_3$	Reakti- onsdauer [h]	Ausbe- ute [%]	Rein- heit [%]
20 21	1,5	1	3	70	96
22	1,5	1	6	65	96
23	1,5	1	3	80	91
24	1	1	3	54	96
25	1	0,5	3	16	n.b.
26	1,5	0,5	3	19	n.b.
25 27	2	1	3	79	73

n.b.: nicht bestimmt

- 30 In Beispiel 23 wurde die Reaktionsführung analog Beispiel 21 gewählt, jedoch  $\text{AlCl}_3$  einer höheren Reinheit (> 99 %) eingesetzt. Vergleichsbeispiel 3

- 35 In einem 1l-Kolben mit thermostatiertem Doppelmantel, mechanischer Rührung, Thermometer und Rückflußkühler wurden unter Argonatmosphäre ein Gemisch aus 3,4 mol  $\text{PCl}_3$  und 1,2 mol  $\text{AlCl}_3$  (98% Reinheit) bei 73 °C vorgelegt. Anschließend wurden innerhalb von 30 min 0,8 mol Fluorbenzol hinzugegeben, wobei ein leichter Argonstrom durch den Reaktionskolben geleitet wurde. Das Reaktions-
- 40 gemisch wurde 3 Std gerührt, auf 60 °C abgekühlt und 1,25 mol Pyridin innerhalb von 45 min langsam zugegeben. Die Reaktion war exotherm und es entstanden Nebel. Anschließend wurde noch 30 min bei 60 °C weitergerührt. Es fiel ein ungleichmäßiger, großklumpiger Feststoff aus, der nicht über eine Nutsche, sondern lediglich durch Filtration abtrennbar war. Der abfiltrierte Rückstand wurde
- 45 mit Petrolether gewaschen. Das Filtrat und die Waschflüssigkeit wurde vereinigt und destilliert, wobei man 73,3 g p-Fluorphenyl-dichlorphosphin in einer Ausbeute von 47 % d. Th. erhielt.

Verfahren zur Abtrennung von Säuren aus chemischen Reaktionsgemischen mit Hilfe von ionischen Flüssigkeiten

## 5 Zusammenfassung

Verfahren zur Abtrennung von Säuren aus Reaktionsgemischen mittels einer Hilfsbase, wobei die Hilfsbase

- 10 b) ein Salz mit der Säure bildet, das bei Temperaturen flüssig ist, bei denen das Wertprodukt während der Abtrennung des Flüssigsalzes nicht signifikant zersetzt wird und
- 15 c) das Salz der Hilfsbase mit dem Wertprodukt oder der Lösung des Wertproduktes in einem geeigneten Lösungsmittel zwei nicht mischbare flüssige Phasen ausbildet.

20

25

30

35

40

45